



**Rui Filipe Carvalho Garcia**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Implementação laboratorial do método  
de determinação do teor de hexano e  
optimização do processo produtivo da  
extracção de óleos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Eng. Ana Raquel Correia Gonçalves Marques,  
Resp. Qualidade, Sovena Oilseeds Portugal  
Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Calado Simões,  
Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos  
Arguente: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva  
Vogais: Eng. Ana Raquel Correia Gonçalves Marques  
Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Fevereiro 2013**



**Rui Filipe Carvalho Garcia**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Implementação laboratorial do método  
de determinação do teor de hexano e  
optimização do processo produtivo da  
extracção de óleos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Eng. Ana Raquel Correia Gonçalves Marques,  
Resp. Qualidade, Sovena Oilseeds Portugal  
Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Calado Simões,  
Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos  
Arguente: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva  
Vogais: Eng. Ana Raquel Correia Gonçalves Marques  
Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões

**Fevereiro 2013**



**Implementação laboratorial do método de determinação do teor de hexano e optimização do processo produtivo da extracção de óleos**

Copyright @ Rui Filipe Carvalho Garcia, FCT-UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à empresa *Sovena Oilseeds Portugal* pela oportunidade oferecida nesta que foi a minha primeira experiência numa empresa e pela forma como me acolheram.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à minha orientadora na empresa Ana Marques por toda a ajuda e apoio oferecidos sempre que necessário ao longo dos meses que estive na empresa.

Agradeço ainda à Eng. Marina, Eng. Paiva e Eng. Soares pela sua disponibilidade para tirar qualquer tipo de dúvidas ao longo deste tempo.

Ao meu co-orientador Professor Pedro Simões por todo o apoio e pela oportunidade oferecida.

Um agradecimento a todo o pessoal dos laboratórios de controlo de qualidade pelo apoio prestado e possibilitarem a realização das análises necessárias para este trabalho.

Gostaria também de agradecer a todos os colaboradores da *Sovena* pela maneira como me receberam e tornaram mais fácil a minha integração.

Por fim agradeço a todos os meus amigos e em especial à minha família que tiveram um papel tão importante neste caminho em particular.

A todos um muito obrigado da minha parte!





## Resumo

Este trabalho foi realizado no âmbito da necessidade de se implementar um método que possa monitorizar os níveis de solvente residual no produto final, seja o caso de óleos ou farinhas. O objectivo deste controlo será o de minimizar o nível de hexano existente, tanto para assegurar que os níveis existentes não afetem a saúde humana e animal, assim como a nível financeiro, pela poupança que acarreta a diminuição de hexano no produto possibilitando a reutilização de maiores quantidades.

Os métodos a implementar foram baseados em métodos oficiais AOCS, procedendo-se então a ligeiras alterações. Em todas as determinações foram realizadas pelo menos três repetições de modo a assegurar a validade dos resultados.

Para o caso das determinações em óleos, tanto de girassol como de soja, foi possível reduzir os tempos de incubação para 20 minutos. Com a comparação dos resultados com laboratórios exteriores pôde-se concluir que, apesar de discrepâncias, estas podiam ser explicadas com perdas de hexano durante o transporte, sendo os resultados satisfatórios. Nestas experiências verificou-se que os níveis de hexano nos óleos de soja, da fábrica 2, apresentavam-se muito inconstantes e elevados, ao contrário dos de girassol, da fábrica 1, cujos resultados foram constantes com valores reduzidos.

Para reduzir os níveis de hexano na fábrica 2, efectuaram-se vários testes, conseguindo-se uma redução significativa melhorando os vazios de diversos equipamentos. Com a aplicação de vapor directo na fase final de secagem obtiveram-se ainda melhores resultados com redução de 110 a 230 ppm de hexano. Esta poupança de hexano, conjugada com o custo acrescido do vapor, leva a uma poupança estimada de 13.510 € por ano.

No caso das farinhas, de girassol, soja e colza, foi possível implementar o método, mas sem reduzir o tempo de incubação, sendo este de 90 minutos. Pela natureza das farinhas e de apresentarem uma grande quantidade de impurezas os resultados obtidos por este método são mais susceptíveis a alguma variação sendo no entanto possível obter resultados satisfatórios.

Palavras-chave: hexano; extracção; óleos; farinhas



## Abstract

This work has been performed under the need to implement a method that can monitor the levels of residual solvent in the finished product, in the case oils or meals. The purpose of this control is to minimize the level of existing hexane, as to ensure that existing levels do not affect human and animal health, as financial, which leads to savings by reduction of the product hexane allowing greater reuse of solvent.

The methods are based on AOCS official methods, proceeding then to slight changes. In all determinations were performed at least three replicates to ensure the validity of the results.

For the case of determinations on oils, both as soy and sunflower, it was possible to reduce the time of incubation to 20 minutes. By comparing the results with external laboratories it was possible to conclude that despite discrepancies, it could be explained with hexane losses during transportation and the results were satisfactory. In these experiments it was found that the levels of soybean oil in hexane, from factory 2, showed to be very high and unstable, unlike the sunflower, from factory 1, which results were constant with reduced values.

To reduce levels of hexane in factory 2, several tests were carried out, obtaining a significant reduction improving the voids of various equipments. With the application of direct steam at the final stage of drying was obtained better results with 110 to 230 ppm hexane reduction. This saving of hexane, coupled with the increased cost of steam, lead to an estimated saving of € 13,510 per year.

In the case of meals, from sunflower, soybean and rapeseed, it was possible to implement the method, but without reducing the incubation time, this being 90 minutes. By the nature of meals with a large amount of impurities the results obtained by this method are more likely to have some variation, however, possible to obtain satisfactory results.

Keywords: hexane; extraction; oils; meals



# Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract .....	vii
Nomenclatura .....	xv
1. Empresa Sovena Oilseeds.....	1
1.1. História.....	1
1.2. Organização.....	2
1.3. Organigrama da empresa.....	3
2. Introdução.....	5
2.1. Soja.....	5
2.1.1. História.....	5
2.1.2. Aplicações .....	6
2.1.3. Composição.....	6
2.2. Girassol .....	8
2.2.1. História.....	8
2.2.2. Aplicações .....	8
2.2.3. Composição.....	9
2.3. Colza .....	11
2.3.1. História.....	11
2.3.2. Aplicações .....	12
2.3.3. Composição.....	12
2.4. Composição e propriedades do óleo vegetal .....	13
2.5. História do Processo de Extração .....	14
2.6. Hexano .....	18
2.6.1. Utilização como solvente .....	18
2.6.2. Toxicidade.....	18
2.7. Segurança Alimentar.....	20
2.7.1. HACCP .....	20
2.7.2. Ponto crítico de Controlo .....	21
3. Descrição do processo .....	23
3.1. Preparação .....	23
3.2. Extração.....	25
3.3. Dessolventização-tostagem .....	26
3.4. Destilação.....	27
3.5. Utilidades .....	28
4. Determinação de resíduos de hexano em óleos de soja e girassol.....	31
4.1. Método Laboratorial.....	31
4.1.1. Contexto .....	31

4.1.2.	Cromatografia.....	31
4.1.3.	Protocolo .....	33
4.2.	Calibração .....	37
4.3.	Amostras de óleos .....	39
4.4.	Fortificação de amostras.....	42
4.5.	Conclusão.....	43
5.	Resíduo de hexano no óleo de soja da fábrica 2.....	45
5.1.	Viabilidade económica.....	53
6.	Determinação de resíduos de hexano em farinhas.....	55
6.1.	Método Laboratorial.....	55
6.1.1.	Contexto .....	55
6.1.2.	Protocolo .....	55
6.2.	Recta de calibração.....	58
6.3.	Farinhas de girassol.....	61
6.4.	Farinha de colza .....	64
6.5.	Farinha de soja .....	66
6.6.	Comparação final .....	67
7.	Bibliografia.....	69
8.	Anexos.....	71
8.1.	Parâmetros do GC no método para determinação de hexano em óleos no programa Chrom-Card .....	71
8.2.	Parâmetros do GC no método para determinação de hexano em farinhas no programa Chrom-Card .....	72
8.3.	Tabela de vapor saturado.....	73

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – instalações da Sovena Oilseeds Portugal .....	1
Figura 1.2 – empresas da Sovena Group .....	2
Figura 1.3 – Organigrama da empresa Sovena Oilseeds Portugal .....	3
Figura 2.1 – Prensa hidráulica da <i>French Oil Mill Machinery Company</i> .....	15
Figura 2.2 – Prensa de parafuso mecânica Anderson.....	15
Figura 2.3 – esquema de um extractor Rotocel.....	16
Figura 3.1 – esquema da fase de preparação das sementes de girassol e colza.....	24
Figura 3.2 – esquema da fase de preparação das sementes de soja.....	25
Figura 3.3 – Esquema de extracção da fábrica 2 [1-2] .....	29
Figura 3.4 – Esquema de extracção da fábrica 2 [2-2] .....	30
Figura 4.1 – esquema de cromatografia gasosa.....	32
Figura 4.2 – esquema de análise por <i>head-space</i> .....	32
Figura 4.3 – imagem do cromatógrafo gasoso TRACE GC Ultra .....	33
Figura 4.4 – exemplo de cromatograma para óleos.....	36
Figura 4.5 – exemplo de cromatograma para óleos.....	36
Figura 6.1 – exemplo de cromatograma para amostras de farinhas .....	57





## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – composição da semente de soja.....	7
Tabela 2.2 – composição da semente de girassol.....	10
Tabela 2.3 – composição da semente de colza.....	12
Tabela 2.4 – composição em ácidos gordos dos óleos vegetais.....	13
Tabela 2.5 – propriedades químicas dos óleos vegetais.....	13
Tabela 4.1 – hexano a adicionar na calibração.....	34
Tabela 4.2 – resultados das médias de F obtidos na calibração.....	37
Tabela 4.3 – resultados das médias de F obtidos na calibração.....	37
Tabela 4.4 – comparação de resultados com diferentes valores de F.....	38
Tabela 4.5 – resultados das amostras de óleo.....	39
Tabela 4.6 – resultados das amostras de óleo.....	39
Tabela 4.7 – resultados das amostras de óleo.....	40
Tabela 4.8 – comparação entre resultados obtidos pelo método e o laboratório externo.....	40
Tabela 4.9 – resultados das fortificações de óleo de girassol.....	42
Tabela 4.10 – resultados das fortificações de óleo de soja.....	42
Tabela 4.11 – resultados das fortificações.....	43
Tabela 5.1 – parâmetros das condições de operação.....	45
Tabela 5.2 – resultados das amostras de óleo do ensaio 1.....	45
Tabela 5.3 – condições de operação do ensaio 2.....	46
Tabela 5.4 – resultados das amostras de óleo do ensaio 2.....	46
Tabela 5.5 – condições de operação do ensaio 3.....	46
Tabela 5.6 – resultados das amostras de óleo do ensaio 3.....	47
Tabela 5.7 – condições de operação do ensaio 4.....	47
Tabela 5.8 – resultados das amostras de óleo do ensaio 4.....	47
Tabela 5.9 – condições de operação do ensaio 5.....	48
Tabela 5.10 – resultados das amostras de óleo do ensaio 5.....	48
Tabela 5.11 – condições de operação do ensaio 6.....	49
Tabela 5.12 – resultados das amostras de óleos do ensaio 6.....	49
Tabela 5.13 – condições de operação do ensaio 7.....	49
Tabela 5.14 – resultados das amostras de óleo do ensaio 7.....	50
Tabela 5.15 – condições de operação do ensaio 8.....	50
Tabela 5.16 – resultados das amostras de óleo do ensaio 8.....	51
Tabela 5.17 – condições de operação do ensaio 9.....	51
Tabela 5.18 – resultados das amostras de óleo do ensaio 9.....	51
Tabela 5.19 – viabilidade económica das alterações.....	54
Tabela 6.1 – hexano a adicionar na calibração.....	56
Tabela 6.2 – resultados da 1ª recta de calibração.....	58
Tabela 6.3 – resultados da 2ª recta de calibração.....	59
Tabela 6.4 – resultados das amostras de farinha.....	61
Tabela 6.5 – resultados das amostras de farinha.....	61
Tabela 6.6 – resultados das amostras de farinha.....	62
Tabela 6.7 – resultados das amostras de farinha.....	64
Tabela 6.8 – resultados das amostras de farinha.....	64
Tabela 6.9 – resultados das amostras de farinha.....	66
Tabela 6.10 – resultados das amostras de farinha.....	66
Tabela 6.11 – resultados das amostras de farinha.....	67



## Nomenclatura

Sigla	Denominação
ppm	partes por milhão
DT	dessolventizador-tostador
DC	secador-arrefecedor
DTDC	dessolventizador-tostador-secador-arrefecedor
LD <sub>50</sub>	dose letal mediana
HACCP	análise de perigos e pontos críticos de controlo
PCC	ponto crítico de controlo
F	factor de calibração
A <sub>t</sub>	área total dos picos dos solventes, incluindo o padrão
A <sub>c</sub>	área dos picos dos solventes presentes no branco, excluindo do padrão
A <sub>is</sub>	área dos picos correspondente ao padrão
w <sub>is</sub>	quantidade de padrão adicionado, em mg/kg de óleo
w <sub>h</sub>	quantidade de hexano adicionado ao óleo
w	quantidade de hexano presente na amostra
Δ	variação entre dois valores
OG	óleo de girassol
OS	óleo de soja
FG	farinha de girassol
FC	farinha de colza
FS	farinha de soja



# 1. Empresa Sovena Oilseeds

## 1.1. História

As instalações industriais situam-se na zona ribeirinha da margem sul do rio Tejo, no município de Almada, a cerca de 3 km da entrada sul da Ponte 25 de Abril, ocupando uma área aproximada de 195.000 m<sup>2</sup> de terreno situando-se numa propriedade pertencente à própria empresa. Apenas a zona do cais é concessionada pela Administração do Porto de Lisboa (APL).



**Figura 1.1 – instalações da Sovena Oilseeds Portugal**

A empresa Sovena Oilseeds Portugal, S.A. foi fundada no ano de 1973 pelas Fábricas Mendes Godinho S.A., com a designação de Tagol – Companhias de Oleaginosas do Tejo S.A., com o intuito de desenvolver o negócio na área do fornecimento de matérias-primas à indústria de alimentos compostos para animais.

A actividade na primeira fábrica de extracção iniciou-se durante o ano de 1975 com uma capacidade de 400 toneladas de soja por dia com o descarregamento da soja a ser efectuado em batelões no meio do rio e daí para o cais. Tal aconteceu até ao ano de 1979, altura em que se concluiu a construção do silo portuário de 35.000 toneladas e do ponto provisório de acostagem de navios, sendo a partir daí possível o descarregamento do navio directamente para as instalações.

Uma segunda fábrica de extracção entrou em funcionamento em 1981, com uma capacidade de 1.500 toneladas de sementes de soja por dia.

Após várias remodelações iniciou-se a laboração da refinaria de óleos vegetais em 1989, com capacidade para 150 toneladas por dia de óleo.

No início de 1999 a antiga TAGOL foi adquirida pelo Grupo ALCO, o qual passou a designar-se por Sovena Group em 2008.

A partir do ano de 2000 a extractora mais antiga foi reconvertida passando a dedicar-se à extracção de óleo de girassol, com uma capacidade de processamento de 800 toneladas por dia de semente., a qual foi recentemente renovada.

A Sovena Oilseeds Portugal é hoje um operador ibérico de excelência tanto a nível de prestação de serviços portuários tanto no desenvolvimento do mercado transformador, no sector de processamento de sementes oleaginosas.

Actualmente dispõe das duas instalações de extracção referidas com uma capacidade nominal total de 2.750 toneladas de girassol, colza e soja por dia, além de proceder à refinação de óleos vegetais com capacidade de processamento de 230 toneladas de óleo cru por dia. Além

disso, existe uma instalação de fabrico de soja integral (*full fat*), cuja capacidade é de 240 toneladas de produto final por dia.

Estes produtos destinam-se à área da alimentação, quer humana no caso dos óleos vegetais, quer animal no caso das farinhas de soja, girassol, colza e *full fat*.

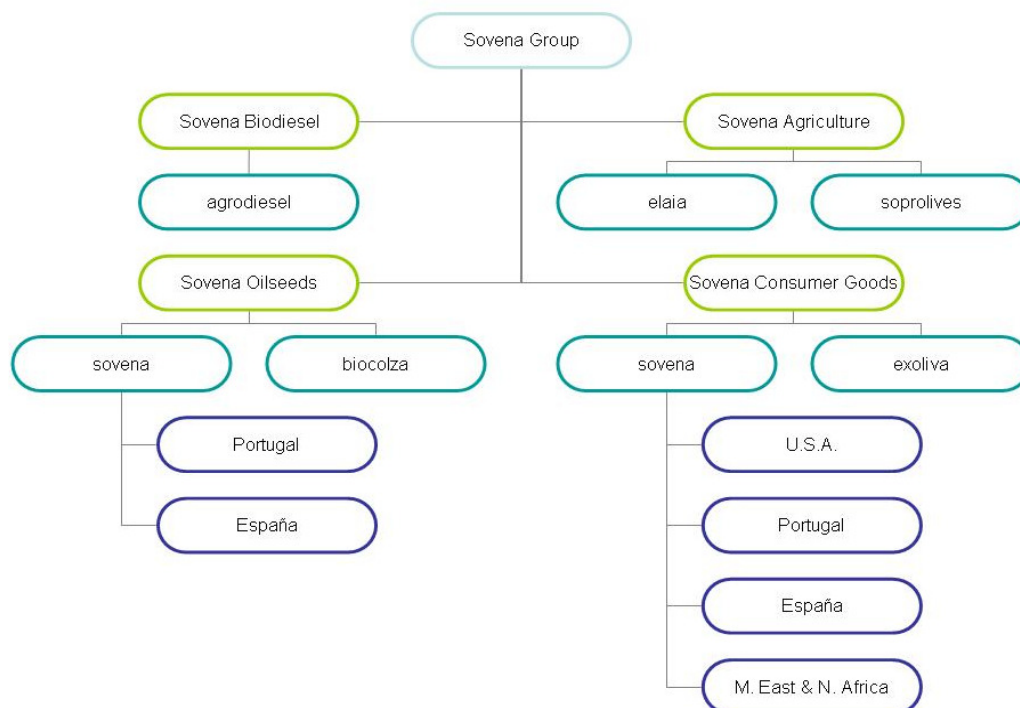
Possui ainda uma fábrica de produção de biodiesel com capacidade de produção de 300 toneladas por dia, composta por duas unidades produtivas, pré-tratamento e fabrico de biodiesel.

O terminal portuário da Sovena Oilseeds Portugal permite-lhe efectuar descargas de navios e expedir matérias, não apenas por via rodoviária, como também por via marítima. O conjunto dos três pátios de descarga existentes tem uma capacidade de 2.000 toneladas de matérias por hora, fazendo a recepção de navios até 80.000 toneladas. A Sovena Oilseeds Portugal importa as suas matérias-primas, como soja da América do Norte e Brasil, e girassol essencialmente de Espanha, França e de países de leste, como Rússia e Ucrânia.

Para efeitos de prestação de serviços (descarga, armazenamento e expedição), o estabelecimento dispõe de silos, com uma capacidade de armazenagem de 100.000 toneladas, onde se encontram produtos como milho e seus derivados, trigo, cevada, entre outros, destinados maioritariamente a fábricas de rações para animais. [1] [2]

## 1.2. Organização

A Sovena Oilseeds Portugal está inserida no Sovena Group, que opera no mercado mundial. O Sovena Group tem 4 áreas de negócio interrelacionadas e que cobrem a totalidade da cadeia de valor dos óleos, azeites, azeitonas e sabões. Com o aumento das aquisições estratégicas, as empresas incluídas actualmente no grupo são: [1]



**Figura 1.2 – empresas da Sovena Group**

### 1.3. Organigrama da empresa

Apresenta-se de seguida o organigrama da empresa em questão, a Sovena Oilseeds Portugal:



Figura 1.3 – Organigrama da empresa Sovena Oilseeds Portugal





## 2. Introdução

### 2.1. Soja

#### 2.1.1. História

A soja é um grão originário da Ásia pertencente à família *Fabaceae*, ou seja, leguminosa, tal como o feijão ou ervilha, tendo uma vasta aplicação na alimentação, tanto humana como animal.

A mais antiga referência à soja provém da China, há mais de 5.000 anos, pelo Imperador chinês Shen-Nung, cujo nome significa Fazendeiro Divino, sendo considerado o pai da agricultura chinesa. A soja foi então classificada como uma das 5 plantas sagradas, juntamente com o arroz, trigo, cevada e milho.

A soja então descoberta pelo Imperador é bastante diferente da cultivada actualmente, sendo plantas rasteiras que se desenvolviam ao longo de rios e lagos. A sua evolução deu-se com o início do cruzamento natural. A domesticação da soja é então geralmente atribuída ao período final da dinastia Shang, ocorrida entre 1766 e 1122 a.C., na parte oriental da China do Norte.

A partir da sua domesticação o cultivo disseminou-se a partir da China pelo restante continente asiático embora de forma bastante lenta, tendo chegado à Coreia, Japão e restante Sudeste da Ásia entre 200 a.C. e 200 d.C.

Apenas a partir do final do século XV e início do XVI apareceu no Ocidente, com a chegada dos navios europeus à Ásia, permanecendo apenas como atracção botânica nos jardins de Inglaterra, França e Alemanha nos séculos seguintes. A partir do século XVIII inicia-se o estudo da soja como fonte de óleo e nutriente animal começando então a ser comercializado no século XX nos Estados Unidos. Foi no final da 1ª Guerra Mundial, em 1919, que a soja começou a ganhar destaque internacional pelo seu teor em óleo e proteínas, ganhando espaço principalmente nos Estados Unidos da América. [3]

A nível de produção mundial tem havido um largo crescimento sendo que se passou de uma produção de 184,1 toneladas de semente em 2001 para 258,4 milhões de toneladas em 2011, ou seja um aumento 29% em 10 anos, com os Estados Unidos a serem o maior produtor mundial, seguido actualmente de Brasil e Argentina. [4]

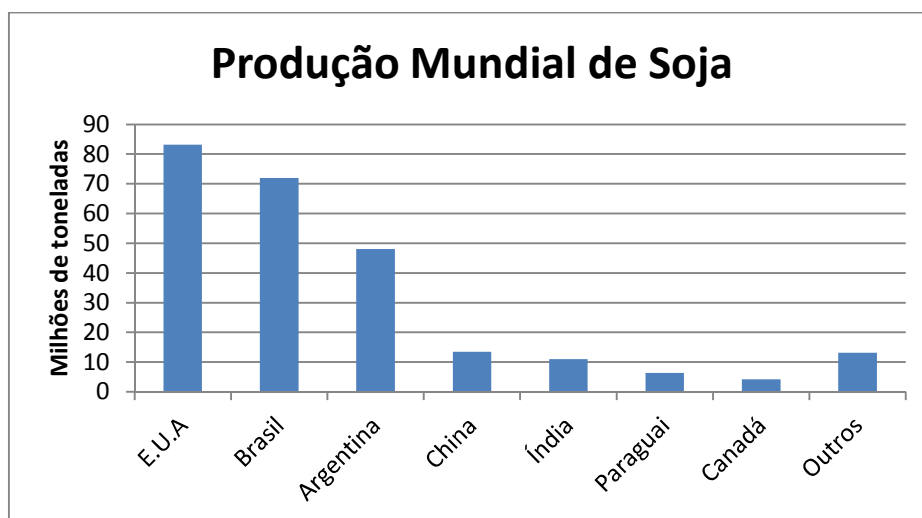


Gráfico 2.1 – produção mundial de soja no ano de 2011 (fonte: Soy stats 2012)

### 2.1.2.Aplicações

Cerca de 85% da colheita mundial de soja é processada para produzir o óleo e os resíduos da extracção, nomeadamente a farinha. Apenas 10% da produção é utilizada directamente na alimentação humana, como os casos do tofu, *miso*, *natto*, leite de soja, entre outros, principalmente na Ásia, sendo os 5% restantes utilizados como sementes ou para alimentação dos animais nas próprias fazendas produtoras. [3]

No caso da farinha de soja a Sovena apresenta diferentes tipos de farinha, consoante a composição em proteína. Estes produtos são a farinha 47.5 e 44, sendo que a numeração refere-se à percentagem de proteína na farinha, com a diferenciação a dar-se pelas cascas da semente, com a farinha de maior índice proteico a ter sementes descascadas e de menor índice com a adição de cascas no processo. Além destes produtos também dá-se a produção de farinha integral, com moagem e tostagem da semente, mas sem se proceder à extracção do óleo.

Em 2011, a nível global a farinha de soja foi a mais consumida por larga vantagem, com 68% do consumo total, com 177,2 milhões de toneladas. [4]

No caso dos óleos, estes podem ser o óleo cru, ou bruto, no qual ao óleo são removidas as gomas, e óleo refinado, preparado a partir do óleo cru, ao qual é retirado todas as impurezas e compostos indesejados, como compostos voláteis, clorofilas, ácidos gordos livres e metais pesados. Para isso o óleo cru é sujeito a vários tratamentos químicos e físicos, como a desgomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, apresentando-se no fim isento de cheiro, gosto e cor.

No ano de 2011, o óleo de soja teve uma cota no mercado dos óleos de 55,5%, com 251,5 milhões de toneladas de óleo produzidos. [4]

O óleo de soja é dirigido maioritariamente para o consumo humano, sendo uma parte dele utilizada na produção de biodiesel, com esta aplicação a crescer nos últimos anos.

O padrão de consumo dos derivados da soja depende fortemente da região. No caso do continente asiático a sua utilização dá-se principalmente na preparação de alimentos tradicionais fermentados, enquanto no mundo ocidental a maior parte da soja usada em alimentos é na forma de proteínas, incorporada nos processos de produção de derivados de carne e outros. Assim o consumo directo de soja para alimentação humana no mundo ocidental é residual, na ordem dos 0,5%, da produção mundial de soja. [3]

### 2.1.3.Composição

A composição do grão de soja varia consoante a variedade e as condições de crescimento, sendo os valores comuns de 35% a 40% de proteína, 15% a 20% de óleo, 30% de carboidratos, 10% a 13% de humidade e cerca de 5% de minerais e cinzas.

- **Proteínas:** Contêm os oito aminoácidos essenciais para a saúde humana, sendo que a maioria das proteínas são relativamente estáveis com o calor, o que permite que as proteínas se mantenham activas mesmo expostas a temperaturas elevadas.
- **Óleo:** Em relação a outros cereais e grãos, a soja contém uma maior quantidade de gordura. No composto lipídico extraído do produto que representa 14 a 20% da composição nutricional da soja, predominam os polinsaturados, 58%, monosaturados, 23%, e menor percentagem de saturados, 15%. Além disso contém até 8% de ácidos  $\alpha$ -linolénicos, que é um ácido graxo Omega-3, geralmente considerado como benéfico na diminuição dos riscos de doenças cardíacas.

- Carboidratos e fibras: A soja contém uma mistura de carboidratos solúveis e insolúveis que, juntos, constituem cerca de 30% da sua composição nutricional. Os principais carboidratos solúveis são açúcares, representando juntos cerca de um terço dos carboidratos totais da soja. Alguns dos principais açúcares complexos da soja, são associados como importantes para a saúde humana. Os carboidratos insolúveis, ou fibras dietéticas, situam-se principalmente na parte externa da casca e paredes celulares estruturais do grão sendo compostas por celulose, hemicelulose e pectina, contribuindo para a imagem saudável associada à soja, já que o consumo diário de quantidades adequadas de fibras dietéticas pode reduzir os riscos de doenças cardíacas e cancro, assim como melhorar o funcionamento intestinal.
- Vitaminas e minerais: A soja é rica em vitaminas, minerais e outros valiosos fitoquímicos, com os principais compostos minerais da soja a serem o potássio, sódio, cálcio, magnésio, enxofre e fósforo. Apesar de o grão de soja não ser considerado uma fonte muito rica de vitaminas contribui para o bem-estar nutricional global. As vitaminas hidrossolúveis encontradas na soja são a tiamina, riboflavina, niacina, ácido pantoténico, biotina, ácido fólico, inositol e colina. Parte integral da lecitina, a colina é reconhecida como um nutriente essencial, importante para o desenvolvimento cerebral, saúde cardiovascular, função hepática e desenvolvimento reprodutivo. As vitaminas lipossolúveis existentes são as vitaminas A e E.
- Isoflavonas. Uma categoria em particular de componentes existentes nas sementes, as isoflavonas, é responsável por muitos dos seus benefícios. As isoflavonas são classificadas como fitoestrógenos por ligarem-se a receptores de estrogénio, mas são moléculas extremamente complexas que não somente diferem do estrogénio como também apresentam propriedades não hormonais potencialmente importantes. Além disso, as suas propriedades fizeram com que estejam a ser vistas como possíveis alternativas a terapia hormonal convencional. As isoflavonas estão presentes em muitos vegetais, no entanto o grão de soja é o único alimento largamente consumido que contém quantidades nutricionalmente relevantes destas moléculas. A sua concentração nos grãos pode geneticamente controlada e influenciada pelas condições ambientais, sendo a temperatura durante o desenvolvimento do grão o factor mais importante. Geralmente os produtos de soja com os maiores níveis de isoflavonas são a farinha de soja integral, tofu e leite de soja. [3]

**Tabela 2.1 – composição da semente de soja**

				Carboidratos			Fibra alimentar	
Energia	Humidade	Proteínas	Lípidos	Açúcares	Fibras	Cinzas	Solúveis	Insolúveis
Kcal	g/100 g			g/100 g		g/100 g	g/100 g	
417	11	38	19	23	4	5	1,8	15,3

Minerais								Vitaminas				
Ca	P	Fe	Na	K	Mg	Zn	Cu	A	E	B1	B2	Niacina
mg/100 g						µg/100 g		µg/100 g	mg/100 g			
240	580	9,4	1	1900	220	3200	980	12	1,8	0,8	0,3	2,2

## 2.2. Girassol

### 2.2.1.História

A planta de girassol, nome botânico *Helianthus annuus*, é originária da parte ocidental da América do Norte, cultivada pelos povos indígenas, tendo sido domesticada por volta do ano 1.000 a.C., tendo sido trazida para a Europa pelos exploradores espanhóis em 1510.

No entanto, apenas quando foi introduzida na Rússia, nos finais do século XIX, é que se iniciou a exploração do girassol como alimento. Nos anos de 1860 os agricultores russos desenvolveram novas técnicas de cultivo do girassol, tornando-se a Rússia o seu maior produtor mundial. Com a desintegração da antiga União Soviética os países daí resultantes tornaram-se também potências na produção de sementes de girassol, em especial a Ucrânia, actualmente a maior produtora mundial. [5]

Nesse século XIX a planta foi também introduzida na América do Sul, onde ganhou grande importância especialmente na Argentina, que se mantém ainda hoje como um dos principais produtores mundiais. Além da Argentina, no cone Sul da América Latina tem-se observado uma rápida expansão da cultura no Uruguai, Paraguai, Bolívia e Brasil.

O uso como oleaginosa teve início no fim da 1ª Guerra Mundial, atingindo maior importância a partir da 2ª Guerra Mundial. [6] [7]

A produção mundial tem crescido ao longo dos últimos anos, ultrapassando actualmente os 30 milhões de toneladas, com o maior produtor a ser a Ucrânia, com uma clara predominância para a região da Europa de Leste, seguida da Argentina. [8]

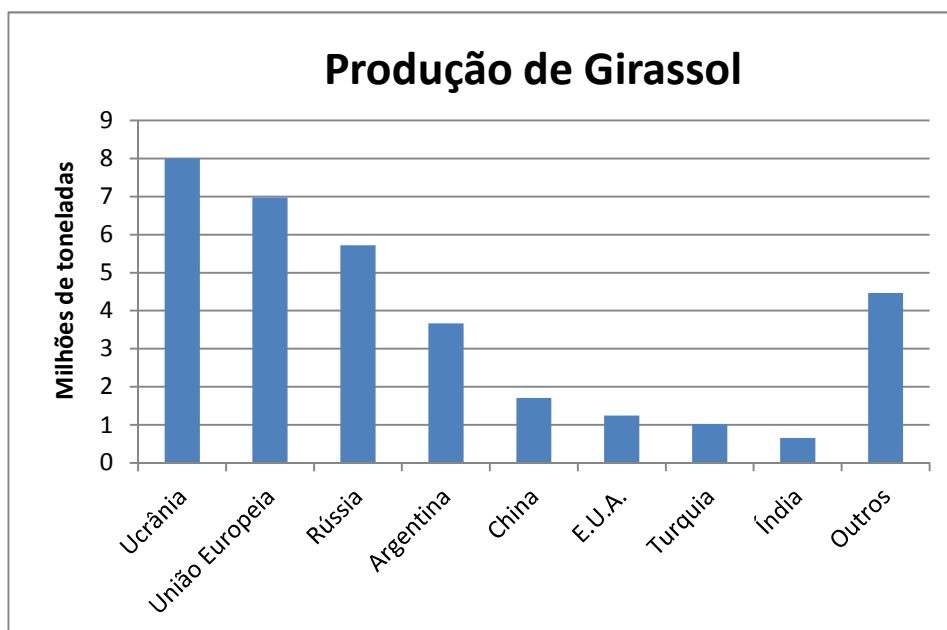


Gráfico 2.2 – produção mundial de girassol no ano de 2011 (fonte: *National Sunflower Association*)

### 2.2.2.Aplicações

Trata-se de uma cultura que apresenta características agrícolas importantes, pois apresenta uma maior resistência à seca, ao frio e a pragas do que a maioria das espécies vegetais, adaptando-se a diferentes condições climáticas com o rendimento inalterado.

Devido a estas características a semente e óleo de girassol têm diversas aplicações na formulação de produtos para alimentação, tanto humana como animal, como uma fonte importante de proteínas. [7]

As suas principais aplicações são o óleo produzido das sementes e rações para animais, além de ser amplamente utilizado na alimentação humana, sendo que estas aplicações representam mais de 90% da produção de girassol. [9]

No ano de 2011, o óleo de girassol foi o 4º óleo vegetal mais produzido com 38,9 milhões de toneladas, 8,6% do total. Em relação à farinha de girassol o seu consumo total foi de 13,7 milhões de toneladas, 5,2% do total, sendo igualmente o 4º tipo de farinha mais consumido. [4]

O óleo de girassol é geralmente utilizado na produção de cremes vegetais, maionese, produtos de panificação, entre outros, pois o seu conteúdo em gordura saturada é mais baixo do que os óleos de milho e de soja. É também utilizado para a produção de biodiesel.

Além das aplicações alimentares, a sua flor também é comercializada como flor ornamental. Existem dois grupos de variedades importantes: uniflor com haste única e uma flor terminal e multiflor com flores menores com ramos desde a base, sendo das mais utilizadas na confecção de *bouquet*.

Uma das aplicações possíveis para as culturas de girassol é serem usadas em fitorremediação para extrair compostos tóxicos do solo, como arsénico, urânio, cézio ou estrôncio, tendo sido utilizadas nos desastres nucleares de Chernobyl e Fukushima. [9]

### 2.2.3.Composição

Na composição das sementes de girassol, assim como no óleo, encontram-se gorduras mono e polinsaturadas, ou seja, os tipos de gordura que previnem problemas cardíacos, ao reduzir o colesterol e os triglicéridos, perfazendo estas 90% das gorduras totais.

Além disso, as sementes de girassol são também uma boa fonte de proteínas, assim como de vitamina E e selénio, antioxidantes.

Alguns compostos no qual o girassol é rico são:

- Cobre, que ajuda ao transporte de oxigénio no sangue e produzir energia, assim como formar uma parte vital de algumas enzimas antioxidantes;
- Folato, uma vitamina B, que tem um papel importante na formação de novas células, estando também envolvido na remoção da homocisteína, um aminoácido que potencia doenças cardíacas;
- Outras vitaminas B essenciais para a produção de energia, tais como ácido pantoténico, vitamina B6, tiamina e niacina;
- Zinco, um mineral importante para a saúde do sistema imunitário;
- Ferro, essencial para o transporte de oxigénio no sangue;
- Fibras, que promovem a saúde baixando o colesterol e regulando o nível de glucose no sangue.

**Tabela 2.2 – composição da semente de girassol**

Energia	Humidade	Proteínas	Lípidos	Carboidratos	Fibras	Ácido salicílico
Kcal	g/100 g					µg/100 g
580	6,6	22,5	49	23	6,3	120

Minerais									Vitaminas		
Ca	P	Fe	Na	K	Mg	Zn	Cu	Mn	B1	B2	Nicotinamida
mg/100 g									µg/100 g		
100	620	6,3	2	725	420	5,2	2,8	2,4	1900	140	4100

Relativamente ao óleo a partir da semente de girassol, este é formado por triglicéridos com uma composição usual de ácido palmítico, cerca de 5 a 8%, ácido esteárico, 3 a 7%, ácido oleico, 14 a 40% e ácido linoleico, 48 a 74%, com as diferentes combinações nas composições a formarem vários tipos de óleos.

Além destes compostos o óleo contém também lecitina, tocoferóis, carotenóides e ceras.

A qualidade dos óleos comestíveis é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõem. É fundamental a presença de ácido linoleico em quantidades adequadas, já que o organismo humano não o consegue sintetizar, sendo por essa razão o óleo de girassol, considerado o de melhores características nutritivas devido ao seu alto teor de ácido linoleico. O valor nutritivo do óleo de girassol é importante devido à presença de vitaminas lipossolúveis A, D e E. [10] [11]

## 2.3. Colza

### 2.3.1. História

A colza é uma planta com floração amarela com 4 pétalas, cujo tamanho pode variar entre 0.9 m e 1.5 m, da família *Brassica*, pertencendo à família da planta da mostarda, repolho, brócolos, couve-flor e nabo. [13] É derivada de duas espécies da família, a *B. Napus L* e a *B. Rapa L*.

As plantações da família *Brassica* estão entre os cultivos mais antigos por parte do Homem, com a espécie *B. Rapa* a ser mencionada na Índia na antiga literatura Sanskrit, por volta de 1500 a. C. A produção de colza tem uma longa história na China, com a primeira palavra chinesa para colza a datar de à 2.500 anos, com descobertas arqueológicas a sugerirem a sua descoberta em 5.000 a. C.

A espécie *B. rapa* teve uma grande dispersão geográfica ao longo do tempo, encontrando-se distribuída à 2.000 anos desde o norte da Europa até à China e Coreia, com especial destaque na região dos Himalaias. Já a espécie *B. napus* parece-se ter desenvolvido na região das suas ancestrais selvagens, na área mediterrânea, desconhecendo-se a data de origem. A produção de óleo a partir de *B.napus* iniciou-se na Europa durante a Idade Média, sendo introduzido na Ásia no século XIX. [13]

A produção mundial de colza tem aumentando de forma constante ao longo dos anos, atingindo em 2011 os 61 milhões de toneladas, sendo a China e o Canadá os maiores produtores mundiais. [12]

O gráfico que se segue com os valores produzidos por cada país referem-se ao ano de 2010, por ser o ano com dados da FAO mais recentes disponível, atingindo-se nesse ano 59 milhões de toneladas. [14]

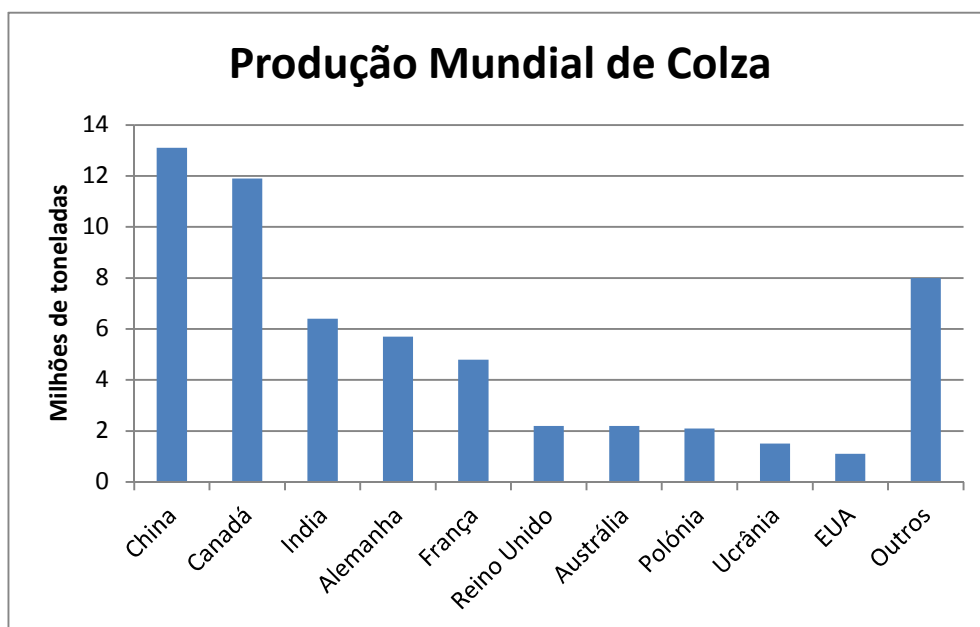


Gráfico 2.3 – produção mundial de colza no ano de 2010 (fonte: *FAO Stats*)

### 2.3.2.Aplicações

Devido à composição do óleo de colza, com níveis elevados de ácido erúico, tóxico para humanos em largas quantidades, as suas utilizações tradicionais têm sido para petróleo de iluminação, produção de sabões, óleos lubrificantes resistentes a calor e com alta tenacidade e fabrico de plásticos. No entanto com a mudança na União Europeia para colza 00, o óleo resultante com composição baixa em ácido erúico e a composição específica em ácidos gordos tornaram-na atraente em termos de óleo alimentar.

Uma das principais aplicações para o seu óleo é como matéria-prima para biodiesel, estimando-se que no ano de 2006 4 milhões de toneladas de óleo tenham sido usadas para este fim. [15]

No ano de 2011, o óleo de colza foi o 2º tipo de óleo vegetal mais produzido, com 60.8 milhões de toneladas e 13% do total, apenas atrás do óleo de soja. [4]

O processamento para a produção de óleo tem como produto secundário a farinha para alimentação animal, sendo maioritariamente empregue na alimentação de gado, além de porcos e aves domésticas. A farinha resultante da colza 00 tem um conteúdo muito baixo nos glucosinolatos responsáveis pela disrupção do metabolismo do gado e porcos. [15]

Em relação ao consumo da farinha a nível mundial foi a 2ª com maior consumo, com 34.7 milhões de toneladas e 13% do total, apenas atrás da farinha de soja. [4]

### 2.3.3.Composição

A composição de semente de colza em óleo pode variar entre 33.2 e 47.6 % com a composição em proteína a variar entre 29.5 e 57.5%. [16]

Além disso contém ainda altos níveis de ácido erúico, mas devido à sua toxicidade novas variedades de colza com ácido oleico a substituir o ácido erúico, com os seus níveis a serem reduzidos para menos de 2%, sendo esta a colza 00 para fins alimentares. A colza é ainda rica em ácidos gordos monossaturados e ácidos  $\alpha$ -linoleicos. [17]

**Tabela 2.3 – composição da semente de colza**

			Minerais					
Energia	Proteínas	Carboidratos	Ca	P	Na	K	Mg	Fibra alimentar
Kcal	g/100 g		mg/100 g					g/100 g
452	22	8,3	40	800	5	800	250	7,2



## 2.4. Composição e propriedades do óleo vegetal

Relativamente ao óleo vegetal a sua composição em ácidos gordos e as propriedades químicas são regulamentadas pelo *Codex Stan 210-1999*, tendo que estes parâmetros estarem obrigatoriamente de acordo com o *Codex*.

Segue-se a tabela com a regulamentação da composição em ácidos gordos, expressos em percentagem de ácidos gordos totais: [18]

**Tabela 2.4 – composição em ácidos gordos dos óleos vegetais**

Ácido Gordo	Abreviatura	Óleo de Colza	Óleo de Soja	Óleo de Girassol
Láurico	C12:0	<0.05	<0.05-0.1	<0.05-0.1
Mirístico	C14:0	<0.05-0.2	<0.05-0.2	<0.05-0.2
Palmítico	C16:0	2.5-7.0	8.0-13.5	5.0-7.6
Palmitoleico	C16:1	<0.05-0.6	<0.05-0.2	<0.05-0.3
Margárico	C17:0	<0.05-0.3	<0.05-0.1	<0.05-0.2
Esteárico	C18:0	0.8-3.0	2.0-5.4	2.7-6.5
Oleico	C18:1	51.0-70.0	17-30	14.0-39.4
Linoleico	C18:2	15.0-30.0	48.0-59.0	48.3-74.0
Linolénico	C18:3	5.0-14.0	4.5-11.0	<0.05-0.3
Araquídico	C20:0	0.2-1.2	0.1-0.6	0.1-0.5
Gadoleico	C20:1	0.1-4.3	<0.05-0.5	<0.05-0.3
Eicosadienóico	C20:2	<0.05-0.1	<0.05-0.1	<0.05
Beénico	C22:0	<0.05-0.6	<0.05-0.7	0.3-1.5
Erúico	C22:1	<0.05-2.0	<0.05-0.3	<0.05-0.3
Docosadienoico	C22:2	<0.05-0.1	<0.05	<0.05-0.3
Lignocérico	C24:0	<0.05-0.3	<0.05-0.5	<0.05-0.5
Nervónico	C24:1	<0.05-0.4	<0.05	<0.05

Apresentam-se as propriedades químicas que os óleos terão de apresentar: [18]

**Tabela 2.5 – propriedades químicas dos óleos vegetais**

Propriedade	Óleo de Colza	Óleo de Soja	Óleo de Girassol
Densidade relativa (x °C/água a 20°C)	0.914-0.920 x=20°C	0.919-0.925 x=20°C	0.918-0.923 x=20°C
Índice de refração (ND 40°C)	1.465-1.467	1.466-1.470	1.461-1.468
Valor de saponificação (mg KOH/g óleo)	182-193	185-195	188-194
Valor de Iodo	105-126	124-139	118-141
Matéria insaponificável (g/kg)	≤ 20	≤ 15	≤ 15

## 2.5. História do Processo de Extração

Desde os tempos do Antigo Egipto que está documentada a extração de óleos vegetais. Até à actualidade muitas foram as inovações e técnicas utilizadas, as quais se pretendem fazer uma breve introdução acerca da sua evolução.

Como referido, os primeiros registos remetem para o Antigo Egipto, mais em específico por volta de 1650 a.C., onde o azeite era extraído de azeitonas maduras com o auxílio de pilões de madeira e almofarizes de pedra, com o azeite a ser filtrado em filtros de pêlo de cabra. Para ser utilizado como lubrificante. Óleos de sésamo, linhaça e mamona eram recuperados por pressão manual até pelo menos 259 a.C.

Foi então nos tempos do Império Romano que surgiram os primeiros processos de extração mecânica, em 184 a.C. Estas tecnologias combinavam sistemas de alavancas com o auxílio de animais que permitiam a moagem e extração do óleo. Desde então até ao século XVIII este processo foi baseado neste princípio.

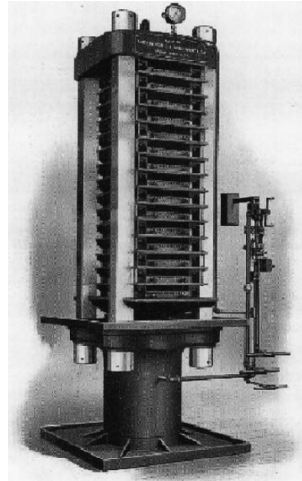
No século XVIII substituiu-se em grande parte os animais pela força do vento e água, popularizando-se grandes moinhos de selo, com energia do vento. A força do vento fazia girar uma ventoinha, que ligado a um sistema de eixos e engrenagens, fazia rodar uma árvore de cames com uma série de “carimbadores” que iam esmagando as sementes e transformando-as numa polpa. Esta polpa era então colocada em sacos de filtros de pêlo de cavalo, sendo estes atingidos por cunhas opostas, fazendo com que o óleo fosse espremido através dos sacos.

Em 1795, J. Bramah de Inglaterra inventa então a prensa hidráulica para extração de óleos. As sementes eram moídas, cozinhadas e embrulhadas em filtros de pêlo de cavalo. Estas sementes embrulhadas no pano do filtro eram colocadas manualmente caixas horizontais e perfuradas abaixo do bloco principal e acima do aríete da prensa, com as caixas a serem pressionadas pela pressão hidráulica do aríete com os filtros e a pasta a serem removidos manualmente, com esta pasta a conter 10% de óleo.

Nos anos de 1870 a tecnologia americana em prensas hidráulicas era a mais sofisticada com grandes prensas hidráulicas até 16 caixas de pressão e 400 toneladas de força a serem usadas. Em 1874 os ingleses Rose, Down e Thompson começaram a construção de prensas hidráulicas com maior produtividade e nos finais de 1800 companhias alemãs produziam prensas hidráulicas de caixas, que não necessitavam de filtros de pano.

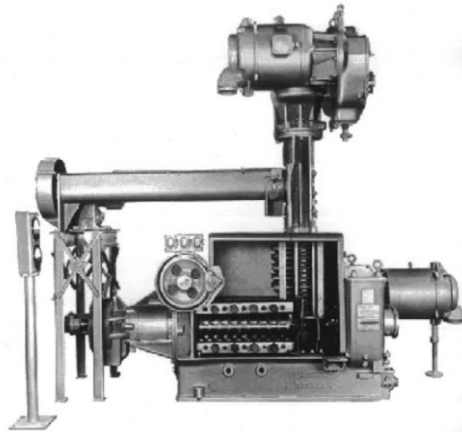
Em 1900 Alfred French fundou a empresa *French Oil Mill Machinery Company* e registou uma patente com uma máquina de corte automático da pasta onde possibilitava a automatização do tamanho da pasta formada antes da actuação da prensa. Além disso também desenvolveu a válvula que permitia a alteração da pressão a efectuar antes do fim do ciclo de pressão, permitindo extrair mais algum óleo. French desenvolveu também a prensa em dois passos, permitindo a que o óleo residual na pasta fosse de menos de 5%. As prensas de hidráulicas da sua empresa tornaram-se o padrão na indústria americana nos anos de 1920.

As prensas hidráulicas foram utilizadas até aos anos de 1950, altura em que esta tecnologia foi substituída. Actualmente a indústria do azeite ainda utiliza este tipo de tecnologia. [19]



**Figura 2.1 – Prensa hidráulica da *French Oil Mill Machinery Company***

Em 1900 Valerius D. Anderson inventou a prensa em parafuso mecânica nos EUA, o qual se tornou uma abordagem radical à altura e um avanço tecnológico significativo. A prensa em parafuso utilizava um alimentador vertical e um parafuso horizontal com um diâmetro crescente para aumentar a pressão nas sementes à medida que iam avançando no parafuso. O revestimento à volta do parafuso era perfurado o que permitia que a pressão interna crescente expelisse o ar e o óleo ficasse no revestimento sendo recolhido debaixo do parafuso e a farinha com solvente descarregada no fim do parafuso. A maior vantagem deste tipo de extractor era que permitia uma extracção contínua processando uma grande quantidade de oleaginosas com menos trabalho. [19]



**Figura 2.2 – Prensa de parafuso mecânica Anderson**

No início desse século diversas companhias europeias desenvolveram variações do conceito de Anderson, acontecendo o mesmo nos EUA, após expirar a patente de Anderson, pelo que a partir de 1930 este tipo de equipamento começou a substituir o antigo conceito de prensas hidráulicas. Em 1951 Anderson voltou a inovar criando o equipamento para realizar uma pré-pressão em contínuo no material antes de este entrar no processo de extracção contínua por solvente.

Desde o seu início que o tempo de vida dos seus componentes vem aumentando, desde os 3 meses iniciais para até 2 anos, actualmente, assim como a sua capacidade de processamento de 5 toneladas por dia, inicialmente, até às actuais 100 toneladas por dia, ou 800 toneladas por dia no caso da utilização como pré-pressão.

A primeira pessoa a utilizar solventes para a extracção foi o francês Deiss em 1855, utilizando dissulfeto de carbono para recuperar azeite da pasta resultante da extracção. Este processo era em *batch* onde tanto o processo de extracção como a posterior dessolventização da farinha ocorriam na mesma caldeira. Disseminaram-se então pequenas unidades de produção pela Europa usando este processo.

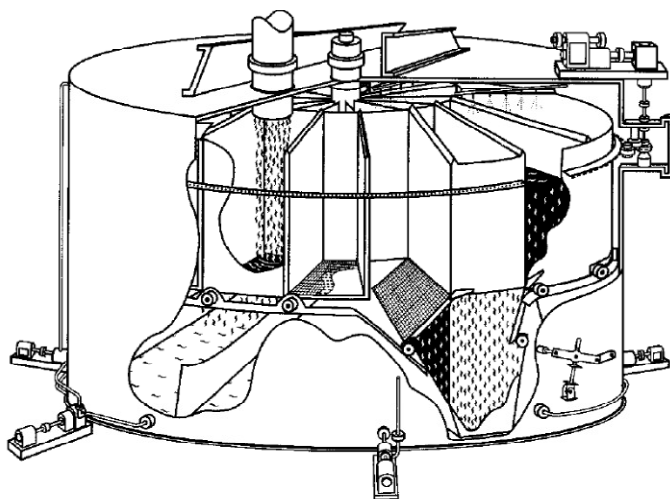
No início dos anos 1920, com a disponibilidade de solventes petrolíferos o alemão Hildebrandt inventou o extractor de imersão contínuo em contracorrente e o alemão Bollman o extractor de percolação contínuo de duas etapas. No final da década surgiram então as primeiras unidades de extracção contínua por solvente à escala comercial na Alemanha surgindo nos EUA a partir de 1934, com o fornecimento de empresas alemãs. No entanto com o início da 2ª Guerra Mundial o domínio alemão na tecnologia de extracção por solvente foi interrompido.

Surgiram então desenvolvimentos por parte de outras empresas como a empresa americana *French Oil Mill Machinery Company*, a partir de 1939 com extractores tipo Bollman e a empresa belga *Extraction De Smet* que em 1945 iniciou a construção de extractores contínuos multi-etapas de correias.

Nas primeiras plantas de extracção contínuas na Alemanha, a farinha era dessolventizada em dessolventizadores Schenecken, consistindo o seu *design* numa série de transportadores com camisas de vapor, empilhados umas em cima das outras, utilizando o calor indirecto para dessolventizar a farinha. Este foi o método predominante até aos anos de 1940.

Em 1939 a *Central Soya Company* desenvolveu um processo onde se misturava água na farinha dessolventizada e depois seca num cozedor vertical para melhorar a qualidade.

Em 1958 a *The Blaw Knox Company* de Buffalo, Nova Iorque inventou um tipo de extractor por solvente contínuo rotativo. No extractor o material é mantido em células que rodam num plano horizontal à volta de um eixo vertical, estando incluídas quatro etapas de extracção em contra-corrente. Este equipamento foi designado por extractor Rotocel tornando-se rapidamente muito popular por todo o mundo. [19]



**Figura 2.3 – esquema de um extractor Rotocel**

Foi então em 1948 que Hutchins da *French Oil Mill Machinery Company* e Kruse da *Central Soya Company* desenvolveram em conjunto um processo para dessolventizar e tostar a farinha no mesmo equipamento, sendo este equipamento vertical com tabuleiros empilhados, com vapor vivo a ser introduzido no tabuleiro do topo para dessolventizar a farinha, com esta a se seca usando vapor indirecto nos tabuleiros abaixo. Este equipamento ficou então conhecido como dessolventizador-tostador, ou abreviadamente DT.

À medida que as plantas de extracção iam aumentando o tamanho, nem sempre os DT existentes eram suficientes, pelo que era comum o uso de um tubo de vapor rotativo para secar a farinha. Assim, em 1972 o alemão Schumacher inventou o secador-arrefecedor vertical com tabuleiros, abreviadamente DC. Este usava ar seco para secar a farinha e ar frio para a arrefecer. Sendo o *design* semelhante Schumacher desenvolveu o conceito de empilhar o DT acima do DC surgindo então o dessolventizador-tostador-secador-arrefecedor, ou DTDC.

Esta tecnologia foi então sendo desenvolvida, com Schumacher em 1980 a desenvolver uma versão que incluía tabuleiros de pré-dessolventização no topo e tabuleiros perfurados para permitir que o vapor que entra por baixo possa passar através da farinha mais homogeneamente. Em 1985 Mason da *French Oil Mill Machinery Company* incluiu a opção de reaproveitar o vapor para o processo de extracção.

Em 1995 foi desenvolvido por Kemper da *French Oil Mill Machinery Company* um melhoramento do extractor Rotocel, de tipo rotativo com piso de fenda fixa e unidade de engrenagens registado como extractor Reflex, sendo patenteado em 1997. [19]

## **2.6. Hexano**

### **2.6.1. Utilização como solvente**

A selecção de hexano como solvente na extracção de óleos, constituinte também não-polar das oleaginosas, é a prática mais comum na indústria alimentar. A extracção por solvente envolve a solubilização e partição no hexano, separação do extracto e volatilização e remoção do solvente para recolher os constituintes extraídos.

O hexano normalmente utilizado não se trata de n-hexano puro mas sim uma mistura de isómeros com propriedades semelhantes e usualmente chamado de hexano de extracção ou hexano comercial.

A utilização de hexano como solvente foi introduzida nos anos de 1930, sendo considerada na generalidade como um método seguro e eficiente.

Outros solventes se tentaram ao longo dos anos mas o hexano continua a ser o solvente com melhores propriedades para extrair os óleos. Entre essas propriedades está o facto de ter uma temperatura de 69°C, ou seja, ser líquido em qualquer altura e local e ter uma alta volatilidade. Outro aspecto importante é o facto de apresentar um calor sensível baixo, de 335kJ/kg, fazendo com que seja possível removê-lo com um baixo custo energético. Forma um azeótropo com água ou vapor, resultando num vapor com ponto de ebulição ligeiramente mais baixo e com composição de 95% em peso de hexano e o restante de água. Esta característica faz com que a remoção de solvente da farinha seja mais eficiente usando vapor directo.

O hexano tem uma boa capacidade de dissolver e misturar-se com o óleo de materiais sólidos e fibrosos, além de que é selectivo deixando as proteínas e açúcares intactas.

Apresenta no entanto uma desvantagem, o da sua inflamabilidade, pois o seu vapor misturado com o ar em concentrações de 1,2 a 7,7% em volume, torna-se inflamável. Durante o século passado existiram vários incêndios e explosões neste tipo de complexos. Para prevenir isso, surgiram então as normas de segurança, que sendo cumpridas fazem com que o ambiente de trabalho seja totalmente seguro. [20]

### **2.6.2. Toxicidade**

Em termos de segurança é normalmente bem tolerado pelos humanos provocando menos irritação na pele do que outros compostos, e normalmente não provocando efeitos na saúde humana em exposições breves.

Em relação à toxicidade por ingestão existem ainda pouco estudos a relacionar os efeitos com a ingestão a longo prazo de n-hexano. Ainda assim existem indícios de absorção após ingestão oral em humanos em diferentes estudos de Baelum, Ono e Krasavage, através da identificação de níveis aumentados de n-hexano no ar exalado e de 2,5-hexanodiona, um metabolito do hexano, na urina dos voluntários, com estes a serem expostos a 0.3 e 1.0 mg/min durante 1 hora através de um tubo gástrico.

Num estudo realizado por Krasavage em ratos, foram identificados aumentos do metabolito no sangue sendo observados efeitos neurotóxicos após a ingestão. No entanto apenas a uma alta dose, de 3980 ppm por dia durante 90 dias verificou-se paralisia dos membros posteriores, sendo que com 570 ppm por dia tal não se sucedeu.

Foram estudados os efeitos na transmissão periférica nervosa por Ono, sendo administrados a um grupo de ratos n-hexano em azeite durante 8 semanas, com doses de 811 ppm/dia, nas primeiras 2 semanas, 759 ppm/dia nas duas seguintes, 1047 ppm/dia entre as 4 e 6 semanas e 2022 ppm/dia nas duas últimas. Observaram-se alterações na velocidade de transmissão nervosa

no grupo de ratos expostos a n-hexano em relação ao grupo de controlo com redução na ordem dos 5 a 8%.

Foram também realizados estudos por Marks e Linder em relação aos efeitos na reprodução e desenvolvimento do feto em ratos, não se encontrando efeitos adversos nesses aspectos.

O valor da dose letal média, LD<sub>50</sub>, para n-hexano apresentado pela HSDB (*Hazardous Substances Data Bank*) é de 15,840 ppm e 29,700 ppm para ratos jovens e adultos, respectivamente.

Em conclusão existem muito poucos dados referentes a estudos dos efeitos de n-hexano por exposição oral não existindo mesmo estudos satisfatórios para humanos, pelo que será uma área em que terá de haver desenvolvimento para se apurar os verdadeiros limites até aos quais a presença de hexano não acarreta riscos para humanos e animais. [21]

## 2.7. Segurança Alimentar

A Segurança Alimentar é cada vez mais um requisito fundamental para os consumidores, tornando-se assim uma das prioridades para todos os intervenientes no sector agroalimentar. Promover e garantir a segurança alimentar é hoje em dia uma exigência em qualquer serviço que envolva o fornecimento de alimentos como forma de garantir a confiança de clientes e consumidores.

A União Europeia delineou uma nova política no domínio alimentar, denominado “Pacote de Higiene”, assentando este nos princípios de prevenir potenciais problemas e numa abordagem global e integrada, promovendo a responsabilização de todos os elos da cadeia, desde a produção primária até à venda ao consumidor final.

O Regulamento (CE) 853/2004, de 29 de Abril de 2004, que entrou em vigor em todos os Estados Membros em 01 de Janeiro de 2006, prevê que todos os estabelecimentos do ramo alimentar sejam obrigados a implementar um sistema de Segurança Alimentar, estabelecendo que os empresários do sector alimentar, excepto actividades de produção primária, devem aplicar os princípios do sistema HACCP (*Hazard Analysis and Critical Control Points*), ou Sistema de Análise de Perigos e Controlo de Pontos Críticos, em todas as fases de produção, manipulação, transformação e distribuição de géneros alimentícios. [22]

### 2.7.1.HACCP

O HACCP é uma metodologia reconhecida internacionalmente e utilizada pelas entidades do sector alimentar, sendo inicialmente concebido nos EUA pela NASA. Com a publicação, em 1991, de orientações sobre a aplicação do HACCP como uma forma de redução da contaminação microbiológica, pela Comissão do *Codex Alimentarius*, criada pela Organização Mundial de Saúde e pelo Fundo da ONU para a Alimentação para desenvolver padrões de segurança alimentar e directivas, o HACCP tornou-se aceite internacionalmente.

O sistema HACCP é uma abordagem sistemática e estruturada sobre o processo produtivo dos alimentos que permite obter produtos com elevada segurança. É um sistema de segurança alimentar concebido para prevenir, ou minimizar, os riscos alimentares, através do controlo dos factores capazes de prejudicar a qualidade dos alimentos no que se refere à probabilidade de contaminações químicas, físicas ou biológicas dos alimentos.

Os sistemas de HACCP podem ser implementados em todas as fases relacionadas com a produção de alimentos, desde a produção primária até ao fornecimento directo de alimentos ao consumidor. Estão também incluídas no âmbito do HACCP todas as actividades que forneçam produtos/ materiais para alguma fase da cadeia alimentar, como por exemplo, transportadores ou fabricantes de recipientes/ contentores para alimentos.

Dum conjunto importante de vantagens salientam-se as seguintes:

- Incide principalmente na necessidade de prevenção de ocorrência de doenças e endemias, através da identificação e adopção de medidas que visam evitar a contaminação dos alimentos.
- Tem por base a experimentação e a pesquisa científica.
- Permite uma inspecção e vigilância sanitária mais eficaz e eficiente dado que a verificação é efectuada numa base objectiva - estão ou não a ser cumpridos os requisitos de Higiene conforme estabelecido e de acordo com procedimentos pré-definidos, e não em bases subjectivas
- Define responsabilidades na garantia da segurança apropriada dos locais de preparação e distribuição dos alimentos.



- É um contributo positivo nas indicações e ajuda que dá às empresas de modo a estarem mais bem preparadas para competir com maior eficácia no mercado global. [23]

### **2.7.2.Ponto crítico de Controlo**

Uma definição de Ponto Crítico de Controlo ou PCC é como a etapa na qual pode ser aplicada uma medida de controlo sendo essencial para prevenir ou eliminar um perigo para a segurança alimentar ou reduzi-lo para um nível aceitável.

A determinação de um PCC é efectuada através da análise das diferentes etapas de processo e/ou fabrico com o auxílio de um protocolo intitulado “árvore de decisão”.

Determinado o PCC, devem ser definidos limites críticos para parâmetros observáveis na etapa, como temperatura, inspecção visual, tempo, humidade, entre outros, que demonstrem que o processo não fugiu do controlo do operador, ou seja, que demonstrem se o PCC está ou não controlado, eliminando ou reduzindo assim determinado perigo para um nível aceitável que não comprometa a segurança do consumidor.

O fundamento para a escolha de determinado PCC e correspondente limite crítico, deve-se encontrar sempre muito bem documentado, e baseado em legislação, estudos científicos, histórico de registos, manuais de boas práticas ou outra fonte de informação credível e devem ser sempre mensuráveis.

Da correcta determinação e justificação dos PCC's do processo, depende toda a eficácia do plano HACCP. Um plano de HACCP aplicado eficazmente traz não só um aumento da confiança do cliente como também uma redução de custos associado ao processo. [24]



### 3. Descrição do processo

Na planta de extracção produz-se óleo extraído de sementes ricas em óleo e proteínas, nomeadamente girassol e colza, ricas em óleo e com baixo teor de proteína, e soja, rica em proteína e com baixo teor em óleo.

Existem duas unidades de extracção independentes, denominadas por fábrica I, onde podem ser processados girassol, colza ou soja, até 1100 ton/dia, e fábrica II, onde é processado somente soja com capacidade de 1900 ton/dia. [25]

#### 3.1. Preparação

A primeira operação realizada é a pré-limpeza das sementes, que consiste na remoção das impurezas agregadas às sementes que podem ser prejudiciais ao processo de extracção. Inicialmente, as sementes são limpas através da sua passagem por um peneiro vibratório que retém as impurezas grosseiras como paus e pedras, deixando passar as sementes e impurezas como cascas e finos.

Em seguida, as cascas e partículas mais leves, com tendência a ficarem agregadas às sementes, são separadas por aspiração de uma corrente de ar. Após esta aspiração o ar, rico em sólidos e poeiras passa por um ciclone onde as partículas de maiores dimensões são separadas, sendo posteriormente conduzido a um filtro para reter as partículas mais finas, sendo então libertado ar “limpo” para a atmosfera.

Consoante a origem e maturação das sementes estas apresentam um grau de humidade variável sendo este um dos parâmetros mais importantes a ter em conta antes do seu processamento, sendo o teor médio da semente de soja recebida de cerca de 12,5%, enquanto que nas de girassol e colza ronda os 7%, pelo que é necessário uma secagem no caso da soja para reduzir a humidade para cerca de 10 a 11%.

Esta operação ocorre numa torre de secagem, composta por duas câmaras de secagem e uma de arrefecimento. Cada câmara de secagem tem um centro gerador de calor que, através da combustão de gás natural, aquece o ar de secagem que após atravessar a semente, este passa na segunda câmara de secagem para ser recuperado e adicionado à primeira câmara que está a alta temperatura.

Depois de secas, as sementes de soja ainda contêm algumas impurezas que devem ser retiradas para um melhor rendimento no processo de extracção.

Para isso as sementes, entretanto secas, são sujeitas a mais uma operação de limpeza para separar as cascas ainda restantes e outras impurezas que tenham ficado agregadas às sementes.

Na trituração as sementes entram em moinhos de rolos estriados, que funcionam com sentidos de rotação contrários e a velocidades diferenciais, em que as sementes de soja são partidas em 4 e 8 pedaços e as de girassol ficam praticamente fragmentadas, ao contrário da de colza que não é triturada.

A semente de soja poderá ainda ser submetida a um descasque, no caso em que se pretenda produzir farinhas de alto teor em proteína, de 47,5%. As cascas e finos são separados das sementes por aspiração. No caso de se produzir farinha com baixo teor de proteína, de 44%, as cascas e finos anteriormente separados, que contêm cerca de 4 a 8% de óleo, são reintroduzidas no processo.

Em seguida, as sementes de soja e girassol trituradas e colza laminada são sujeitas a um cozimento em condicionadores, nos quais as sementes são sujeitas a temperaturas da ordem dos 70 a 80°C no caso da soja, 80 a 90°C para o girassol e 100 a 110°C para a colza. Este aquecimento tem o objectivo de reduzir a humidade, nos casos do girassol e colza, além de

tornar as sementes mais plásticas e menos viscosas, proporcionando assim um melhor rendimento na extracção.

A operação de laminagem transforma as sementes de soja e colza em lâminas com uma espessura entre 0,30 e 0,35 mm, para que as células se rompam e o óleo possa ser extraído mais facilmente e de forma mais eficaz.

Uma parte das lâminas de soja é conduzida a *expanders* e submetidas a uma temperatura de cerca de 100 a 110°C, o que em conjunto com a elevada pressão produzida na câmara origina o amolecimento e aglomeração das lâminas. À saída, uma placa perfurada provoca a expansão do material e o consequente rompimento das células que contêm o óleo, tornando-as mais porosas e permeáveis, permitindo um melhor rendimento na extracção. Logo de seguida o expandido de soja é arrefecido através de ventilação com ar atmosférico.

As fases de preparação das sementes de girassol e colza e das sementes de soja podem ser descritas pelos seguintes esquemas: [25]

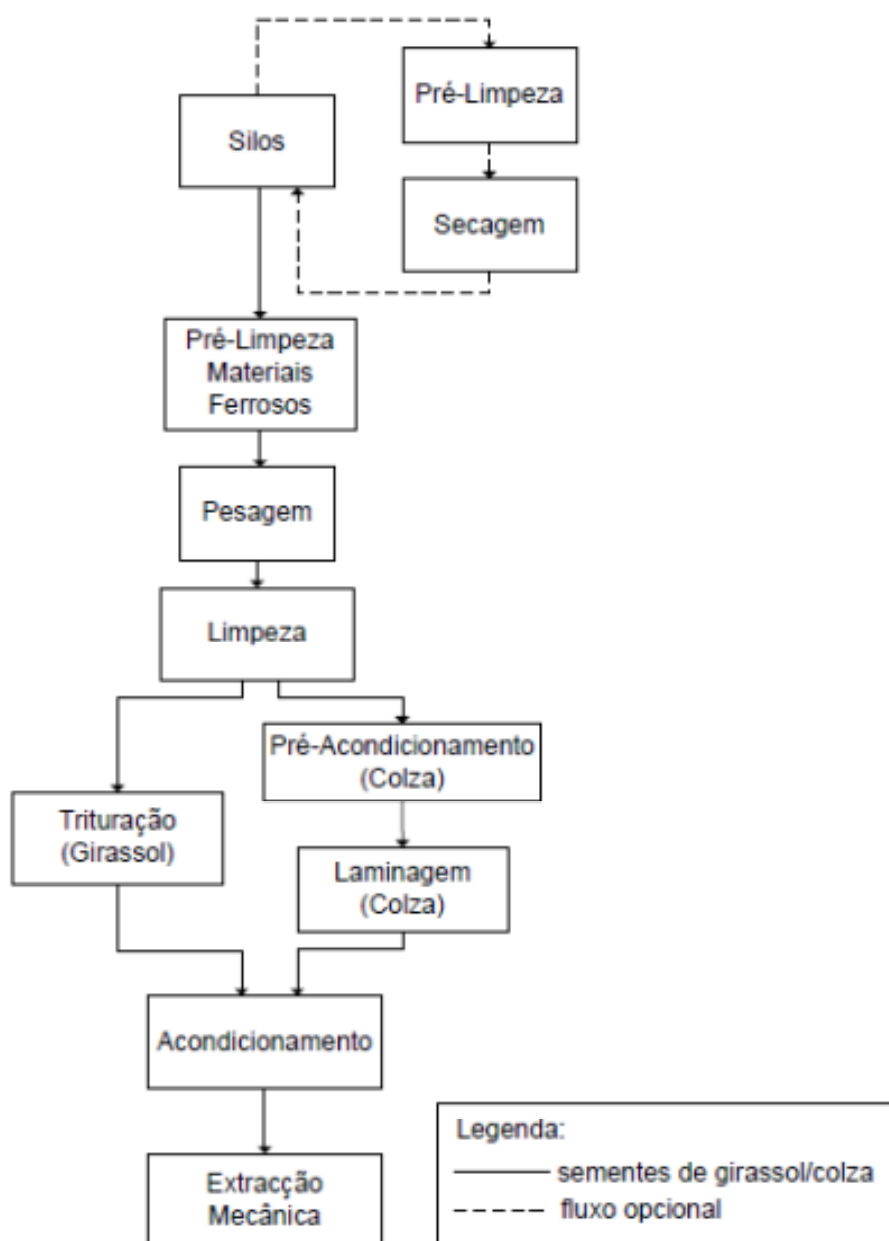
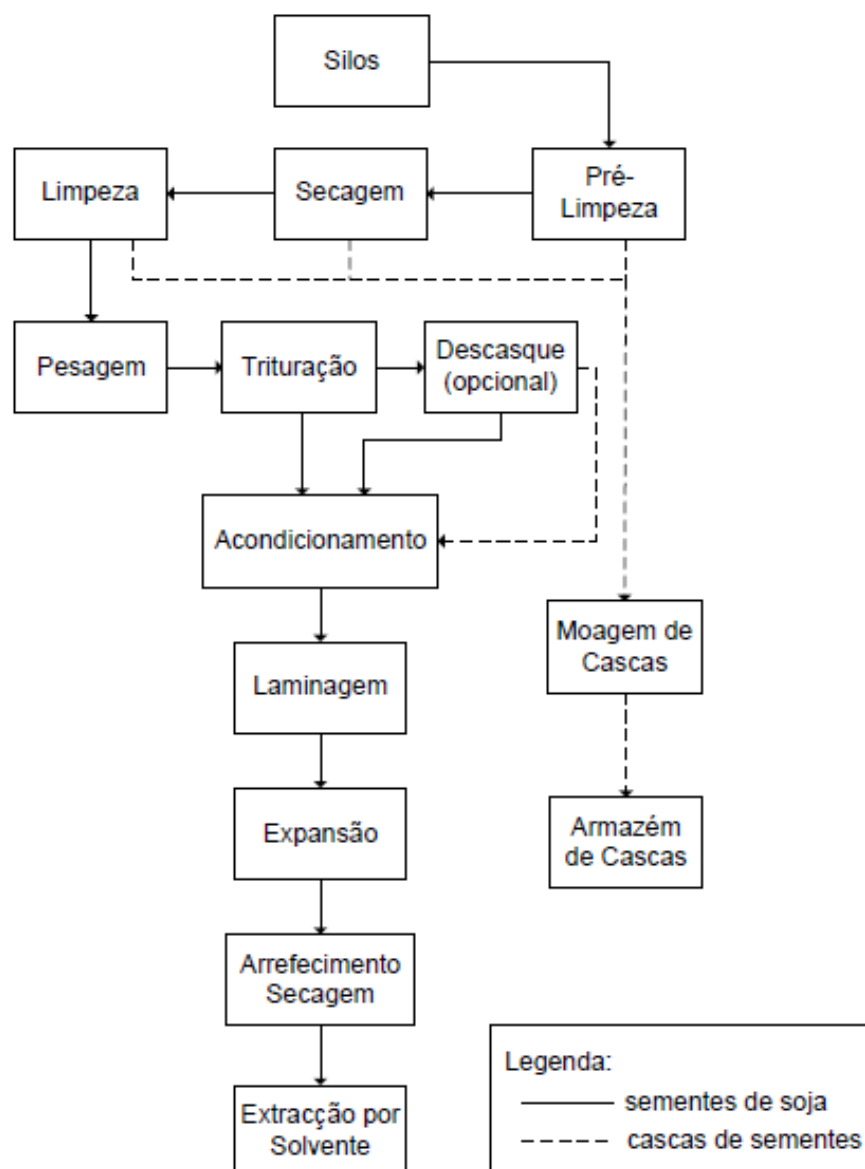


Figura 3.1 – esquema da fase de preparação das sementes de girassol e colza



**Figura 3.2 – esquema da fase de preparação das sementes de soja**

Depois de as sementes terem passado pela unidade de preparação, estas são encaminhadas para a fase de extracção.

### **3.2. Extracção**

No caso do girassol e colza o óleo é inicialmente extraído de forma mecânica através da prensagem. Esta prensagem ocorre por meio de prensas de parafuso, que transportam e comprimem as sementes acondicionadas através de uma secção que vai diminuindo de tamanho até à saída, resultando numa pasta contendo ainda entre 16 a 20% de matéria gorda e óleo cru com impurezas, tais como partículas finas das sementes, as quais são posteriormente sujeitas a decantação e purificação.

Após o arrefecimento desta pasta segue-se o processo de extracção contínua por solvente, pela qual também se extrai o óleo da semente de soja. Este processo baseia-se na propriedade das gorduras serem solúveis nos solventes orgânicos, com o solvente utilizado a ser o hexano,

por apresentar uma grande solubilidade no óleo e por não alterar as propriedades e características das proteínas contidas na semente.

Esta operação efectua-se no extractor, o qual é constituído, no caso da soja na fábrica 2, por uma câmara fechada de forma paralelepípedica, dentro da qual funciona um tapete rotativo para onde são encaminhadas as sementes. Este tapete roda a baixa velocidade, servindo simultaneamente de leito e de transportador da matéria-prima. [25] [26]

No caso do girassol e colza na fábrica 1, o extractor é do tipo rotativo, Rotocel, um cilindro horizontal dividido em sectores onde é colocada a matéria-prima, mantido a baixa rotação, onde a matéria-prima inicial recebe a miscela mais concentrada e depois gradualmente miscelas mais diluídas. [27]

O hexano é então aspergido, em contracorrente, sobre as sementes, iniciando-se o processo de extracção. Os equipamentos apresentam diversas divisões, que garantem que a mistura de óleo com solvente, ou miscela, passe pela divisão adequada, de modo a que o material seja totalmente encharcada na miscela.

Como resultado obtêm-se dois fluxos: a miscela, mistura de óleo e hexano, e a farinha, no caso da soja, ou bagaço, nos casos de girassol e colza, encharcados com solvente, cerca de 25 a 30% de hexano, seguindo então dois circuitos distintos.

A miscela produzida é encaminhada para a fase de destilação para recuperar o solvente e obter óleo vegetal cru, enquanto a farinha segue para a dessolventização para retirar e recuperar o solvente e obter farinha sem solvente. [25] [26]

### **3.3. Dessolventização-tostagem**

O fluxo de matéria sólida segue para a dessolventização para a separação e recuperação do hexano livre e água contidos na farinha.

A farinha é dessolventizada e tostada no dessolventizador-tostador, ou DT. O DT é um equipamento cilíndrico vertical formado por uma série de plataformas cilíndricas de aço sobrepostas umas em cima das outras.

O equipamento está dividido em três secções: secção de pré-dessolventização, onde ocorre a evaporação de solvente por aquecimento directo, secção de dessolventização e tostagem, onde ocorre evaporação de solvente por aquecimento indirecto e tratamento com vapor vivo e secção de *flash*, com evaporação de humidade a pressão atmosférica, utilizando o ejector *flash*.

O sentido do fluxo do material é de cima para baixo sendo a primeira no topo do DT e a última no fundo por onde sai o material.

Na secção de pré-dessolventização os fundos são aquecidos com vapor passando o calor e aquecendo assim o prato evaporando o solvente.

Após esta primeira fase a farinha ou bagaço entram na secção de dessolventização e tostagem onde são cozidos na atmosfera húmida. Para esse efeito o vapor vivo é injectado pelo fundo duplo perfurado, fornecendo o calor necessário para elevar a temperatura a 105°C e vaporizando quase todo o hexano da mistura, com este vapor a ir atravessando as perfurações e passar pela mistura de maneira uniforme. A mistura vai sendo cozida nesta atmosfera húmida à medida que vai passando por toda esta fase, ficando com uma parte da humidade.

Os vapores de hexano e água são recolhidos no topo e aproveitados na secção de destilação, na sua maioria no economizador.

A farinha entra então na última secção, que está equipada com o ejector. A altura cumulativa nas anteriores secções serve de barreira para o vapor vivo, pelo que o vapor, que se mantinha acima da pressão atmosférica nas secções anteriores, volta à pressão atmosférica, fazendo com que o vapor arraste o hexano restante.

No caso da soja ocorre simultaneamente uma cozedura com o objectivo de destruir a actividade ureásica provocada por uma enzima existente na semente.

Depois de passar pela secagem e arrefecimento, a farinha de soja é submetida a uma moagem para uniformizar as dimensões das partículas, enquanto que no caso do girassol se efectua uma granulação, com o objectivo de reduzir custos de armazenagem e transporte.

No fim os produtos obtidos são armazenados em silos. [25] [26]

### 3.4. Destilação

A evaporação do solvente da miscela efectua-se na fase de destilação onde entra a miscela proveniente do extractor. Os produtos principais da destilação são óleo vegetal cru e o solvente condensado que a seguir é reaproveitado no extractor.

A destilação efectua-se em três passos:

1. Vaporização do hexano no óleo dentro do economizador, aproveitando o calor latente do vapor proveniente do DT;
2. Vaporização do solvente efectuada por aquecimento directo e tratamento do solvente com vapor;
3. Secagem do óleo e eliminação ao máximo possível dos últimos traços de solvente que existam.

A primeira fase de destilação ocorre no economizador concentrando a miscela de cerca de 20 a 25% para 70%. O economizador é a superfície grande do vaporizador com um tubo vertical a trabalhar com vácuo do condensador na parte de dentro do tubo e com calor latente dos vapores provenientes do DT na parte de fora do tubo.

A miscela entra no recipiente e o solvente começa a vaporizar de imediato após a entrada nos tubos, com o vapor do solvente a subir rapidamente e a arrastar consigo uma camada fina da miscela para cima das paredes dos tubos de modo a maximizar a eficiência de vaporização.

À saída a miscela é pré-aquecida no dispositivo de troca de calor de miscela/óleo, que aumenta a temperatura da miscela que sai da primeira fase até 75°C ao mesmo tempo que baixa a temperatura do óleo final.

Após o pré-aquecimento a miscela entra no equipamento começando a vaporizar solvente de imediato ao entrar nos tubos. A segunda fase da destilação decorre no vaporizador de segunda fase onde ocorre o aquecimento da miscela dos 75°C para 100°C concentrando a percentagem de óleo para 95 a 97%. Tal como na primeira fase o vapor do solvente arrasta uma camada fina da miscela para cima das paredes dos tubos de modo a maximizar a eficiência.

Na última fase no *stripper* de óleo a miscela é concentrada até aproximadamente 99,97%.

A miscela vai no sentido do topo para o fundo em contracorrente com o vapor, sendo este vapor o responsável por concentrar a miscela.

Após a fase de destilação o óleo é arrefecido até 85 a 90°C sendo adicionado cerca de 2 a 3% de água quente a 90°C, proveniente do tanque de recolha dos condensados de vapor, com o objectivo de hidratar os fosfatídeos, produzindo gomas, no caso da soja lecitinas e no girassol ceras, que precipitam, sendo estas separadas do óleo por centrifugação.

Em seguida o óleo cru é seco sob vácuo, existindo um pré-aquecimento antes de entrar no secador de óleo com a temperatura de 110 a 115°C, sendo posteriormente arrefecido até 40 a

45°C, no dispositivo de troca de calor miscela/óleo, para ser finalmente armazenado em tanques. [25] [26]

### 3.5. Utilidades

Os gases quentes oriundos das operações de destilação do óleo são condensados em condensadores arrefecidos com água de refrigeração entre 20 e 25°C que se encontram sob vazio, conseguido por meio de vários ejectores, os quais utilizam vapor de água.

Os vapores de hexano e água provenientes da dessolventização-tostagem da farinha são, como já referido, aproveitados no economizador para destilação da miscela.

Devido a não ocorrer a condensação na totalidade dos gases, estes gases não condensados são encaminhados para o condensador atmosférico, onde um chuveiro de água fria provoca a condensação dos gases em ascensão. Os vestígios de hexano e outros compostos ainda não condensados são retidos e absorvidos a frio no absorvedor de óleo, onde é utilizada uma coluna de óleo mineral. Para recuperar o hexano restante, no regenerador de óleo este é removido através de arraste de vapor directo com o óleo mineral a ser regenerado, com este óleo mineral a ser reutilizado na coluna de absorção. Este sistema tem como principal objectivo a redução da emissão de compostos orgânicos voláteis contendo hexano, sendo o único ponto fixo de escape de gases para a atmosfera.

A mistura de água e hexano condensados vão a um tanque de decantação, em que o tanque está dividido em duas zonas. Na primeira zona a separação é possível devido à diferença de densidades, com o hexano, por ser menos denso, separado no topo, sendo este reutilizado na operação de extracção.

A água condensada, contendo ainda alguns traços de hexano, passa pelo fervedor de segurança, onde é aquecida a 90°C para a evaporação do restante hexano ainda contido, sendo posteriormente transferida para a fossa de decantação. [25] [26]

Segue-se um esquema de modo a ilustrar de forma resumida as fases de extracção, dessolventização-tostagem, destilação e utilidades. O processo representado é o da fábrica 2, sendo semelhante ao da fábrica 1, com ligeiras diferenças.



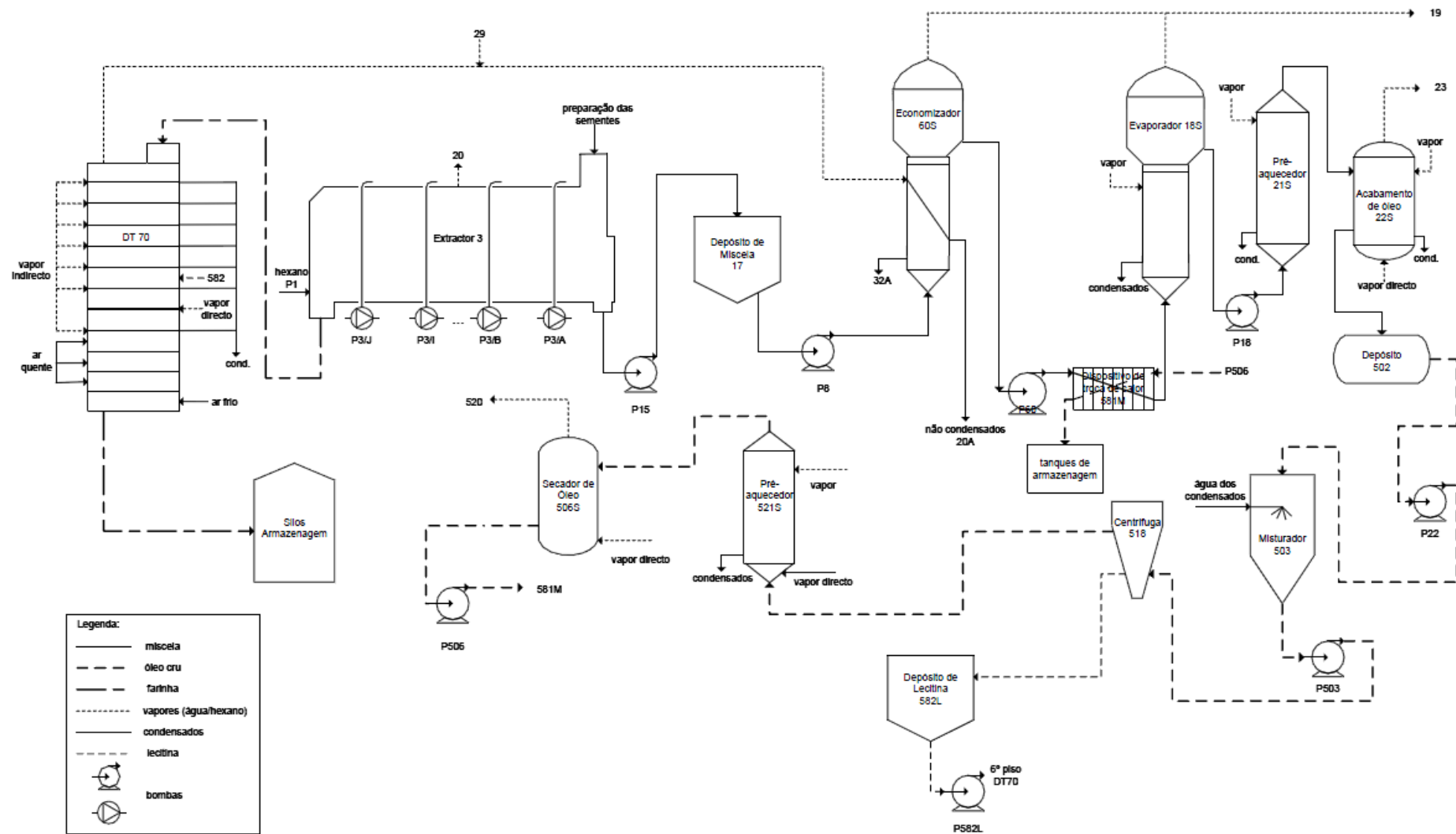


Figura 3.3 – Esquema de extracção da fábrica 2 [1-2]

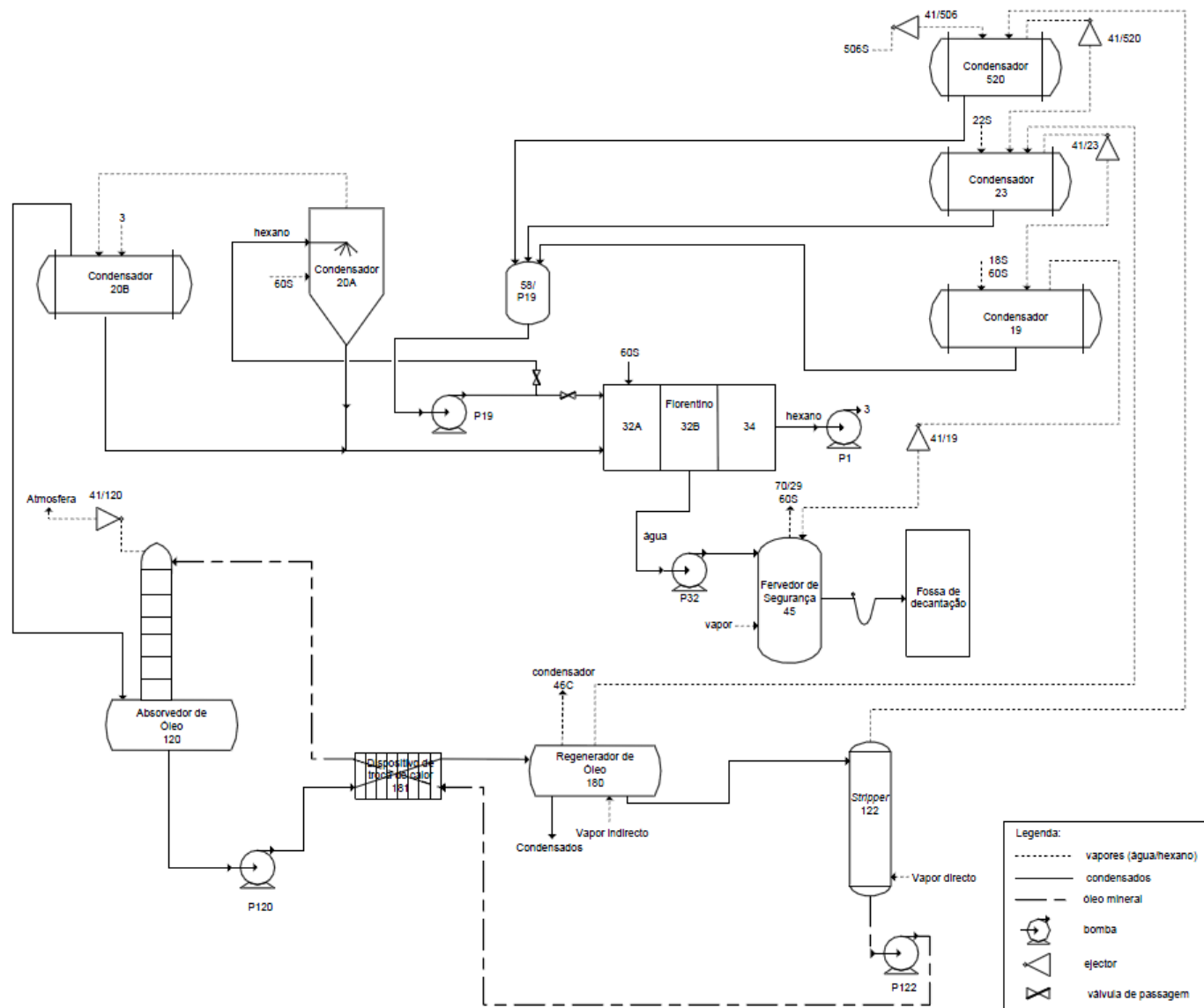


Figura 3.4 – Esquema de extracção da fábrica 2 [2-2]

## 4. Determinação de resíduos de hexano em óleos de soja e girassol

### 4.1. Método Laboratorial

#### 4.1.1. Contexto

O objectivo do método descrito em seguida é a determinação do conteúdo em resíduos de hexano, entendendo-se resíduos de hexano como a quantidade de hidrocarbonetos voláteis que permanecem em óleos e gorduras vegetais, após a sua extracção com solventes orgânicos.

O método utilizado tem como base a norma ISO 9832, de 2002 e o método oficial AOCS Ca 3b-87, revisto em 2009, tendo como princípio a dessorção dos hidrocarbonetos voláteis após aquecer a amostra a 80°C num recipiente fechado após a adição de um padrão interno, neste caso o n-heptano, sendo a sua quantidade no *headspace* determinado por cromatografia gasosa. A adição do padrão interno permite relacionar a sua quantidade com a de hexano, sendo esta relação expressa por um factor determinado durante a calibração, o qual irá permitir calcular a quantidade de hexano total nas amostras. Este método está indicado para o cálculo de conteúdos de hexano até 1500 ppm.

O objectivo da implementação deste método é tornar possível a monitorização do nível de hexano nos óleos fabricados, sendo aconselhável que este não esteja acima dos 500 ppm. A utilização deste método complementar o controlo da qualidade dos óleos efectuado pela medição do seu ponto de inflamação, cujo limite mínimo é de 121°C.

#### 4.1.2. Cromatografia

Sendo o método utilizado baseado na cromatografia gasosa apresenta-se uma breve introdução.

Foi desenvolvida na Rússia em 1906 por um botânico, nascido em Itália, chamado Mikhail Tswett que a usou para o estudo de pigmentos de plantas como a clorofila. Durante o século XX o seu uso estendeu-se a todas as áreas da análise química sendo muito usada na química forense, na monitorização da poluição, no estudo de misturas complexas em áreas como a alimentar, cosmética, petroquímica e farmacêutica, sendo a técnica mais utilizada na química analítica moderna.

Entre as técnicas mais utilizadas estão a cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e a cromatografia em fase gasosa (GC). A HPLC é uma técnica físico-química de separação de compostos em que a amostra é introduzida no equipamento através de um injector. Os compostos dessa amostra são arrastados por uma fase móvel (solventes como metanol, acetonitrilo, água e outros) e passam por uma fase chamada estacionária. Os compostos de interesse são separados na coluna cromatográfica e chegam a um detector que mede o sinal fornecido por cada composto, sendo este registado num gráfico chamado cromatograma, onde pela sua análise se pode determinar qual o composto e a sua quantidade.

A cromatografia em fase gasosa (GC) é semelhante ao HPLC, mas neste caso a fase móvel que arrasta os compostos da amostra é um gás, como H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub> e outros. O seu funcionamento dá-se da seguinte forma: primeiro a amostra a estudar é colocada numa seringa e injectada na máquina. Os componentes da mistura são aquecidos, provocando a sua vaporização. Em seguida coloca-se a fase móvel, ou eluente, que como referido é um gás neutro, que ajuda os gases da amostra a deslocarem-se ao longo da coluna. A coluna é um tubo estreito de vidro ou metal, preenchido com um líquido de alto ponto de ebulição, um gel ou um adsorvente sólido. Ao longo da coluna os componentes da mistura vão-na atravessando a diferentes velocidades e no

fim passam por um detector eletrônico, ou por vezes um espectrómetro de massa, que a identifica e desenha o pico no cromatograma. [28]

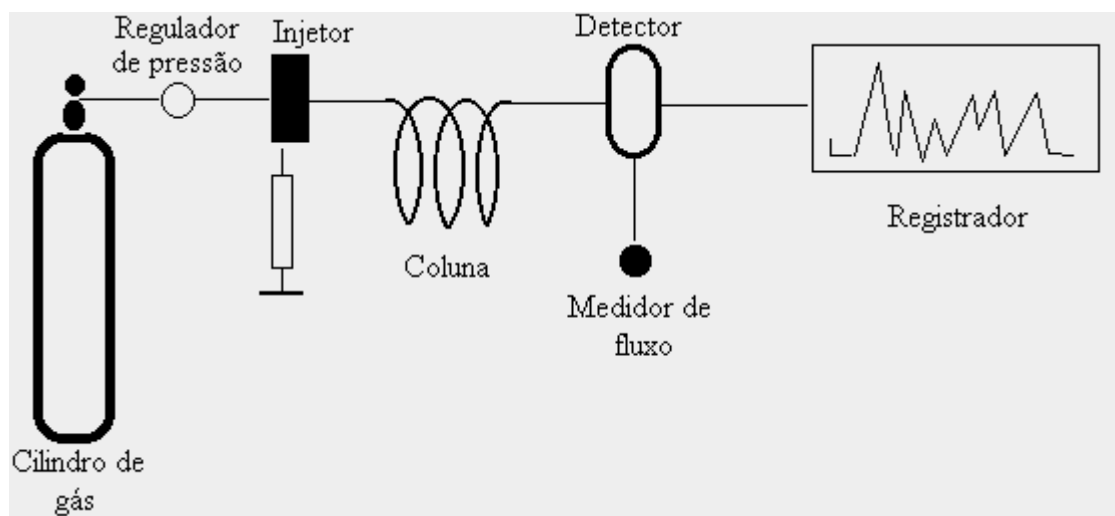


Figura 4.1 – esquema de cromatografia gasosa

Um dos tipos de técnica existente para cromatografia gasosa é a análise de *head-space* que consiste em analisar a fase gasosa que se encontra em equilíbrio com uma matriz sólida, tendo como objectivo monitorizar traços de componentes orgânicos que se libertem da amostra para a atmosfera.

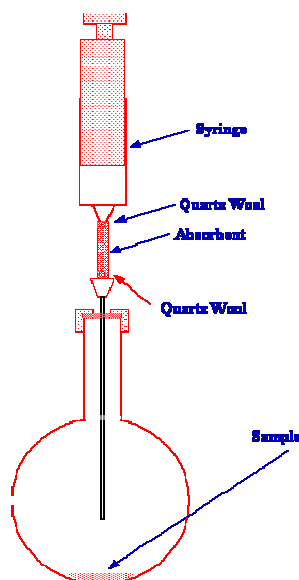


Figura 4.2 – esquema de análise por *head-space*

#### 4.1.3. Protocolo

O protocolo utilizado para as várias experiências realizadas é o seguinte:

##### Equipamento

- Balança analítica Mattler Toledo Classic Plus AB204-S FACT precisão 0,1 mg
- Pipeta
- *Vials* com septo de 20 ml (septo com tampa em alumínio e cobertura em PTFE/silicone)
- *Caps*
- Micro-seringa Thermo Scientific de 10  $\mu$ L precisão 0,1 $\mu$ L
- Encapsulador
- Cromatógrafo gasoso Thermo Scientific TRACE GC Ultra com os parâmetros de funcionamento do **anexo 8.1**
  - Fase estacionária: metil polisiloxano
  - Espessura do filme: 0.2  $\mu$ m
  - Coluna mantida a 50°C
  - *Carrier gas*: 1.5 ml/min
  - Injector a 120°C e detector a 150°C
  - Tempo de aquisição: 20 min



Figura 4.3 – imagem do cromatógrafo gasoso TRACE GC Ultra

##### Reagentes

- n-Hexano 95% HPLC  $\geq 95,0\%$  Lab-Scan
- n-Heptano (UV-IR-HPLC-HPLC preparative) PAI  $\geq 99,0\%$  – padrão
- Óleo vegetal, livre de solvente, refinado – para calibração

## Procedimento

### • Calibração

1. Pesar 5 g de óleo vegetal livre de solventes para cada um dos 7 *vials*;
2. Selar cada *vial* com um *cap*;
3. Com uma seringa adicionar o hexano para 5 *vials* de acordo com a tabela (um deles funciona como branco);

**Tabela 4.1 – hexano a adicionar na calibração**

nº <i>vial</i>	1	2	3	4	5	6
µL/5 g	0	1	2	4	7	10
mg/1000g	0	134	268	536	938	1340

4. Agitar vigorosamente os 5 *vials* com solvente;
5. Adicionar através do septo, com uma seringa, 5 µL do padrão (n-heptano) a cada *vial* e agitar, segundo o eixo horizontal, durante 1 min;
6. Colocar os *vials* no aquecimento a 80°C durante 20 min;
7. Aquecer a seringa a 60°C e retirar de cada *vial* 1mL da fase gasosa acima do óleo e injectar imediatamente no cromatógrafo.

## Cálculos

Para cada um dos *vials* contendo solvente um factor de calibração, F, pode ser calculado:

$$F = \frac{w_h \times A_{is}/A_t}{(1 - A_c/A_t - A_{is}/A_t) \times w_{is}}$$

**Equação 4.1 – cálculo do factor de calibração 1**

$A_t$  – área total dos picos dos solventes, incluindo o padrão;

$A_c$  – área dos picos dos solventes presentes no óleo ao qual não foi adicionado solvente (branco), excluindo a área do pico do padrão;

$A_{is}$  – área dos picos correspondente ao padrão nas amostras onde foi adicionado hexano (tempo de retenção do n-heptano entre 17.3 e 17.5 min);

$w_{is}$  – quantidade de padrão adicionado, expresso em mg/kg de óleo (para 5 µL  $C_i=680$  mg);

$w_h$  – quantidade de hexano adicionado ao óleo no *vial*, em mg/kg.

Os factores de calibração para os 5 *vials* devem ser semelhantes, com a média a ser próxima de 0.45.

- **Análise das amostras**

1. Pesar 5 g da amostra e colocar num *vial* rapidamente e selar com *cap*;
2. Usando uma seringa adicionar 5 µL do padrão (n-heptano);
3. Agitar durante 1 min, segundo um eixo horizontal, e colocar a aquecer a 80°C durante 20 min;
4. Aquecer a seringa a 60°C e retirar da amostra, 1 ml da fase gasosa acima do óleo e injectar imediatamente no cromatógrafo;
5. Efectuar pelo menos 2 determinações para cada amostra.

### **Cálculos**

O resíduo de solvente, w, expresso em mg/kg é dado pela fórmula:

$$w = \frac{(1 - A_{is}/A_t) \times F \times w_{is}}{A_{is}/A_t}$$

**Equação 4.2 – cálculo da quantidade de hexano existente na amostra**

$A_t$  – área total dos picos dos solventes, incluindo o padrão;

$A_{is}$  – área dos picos correspondente ao padrão na amostra (tempo de retenção do n-heptano entre 17.3 e 17.5 min);

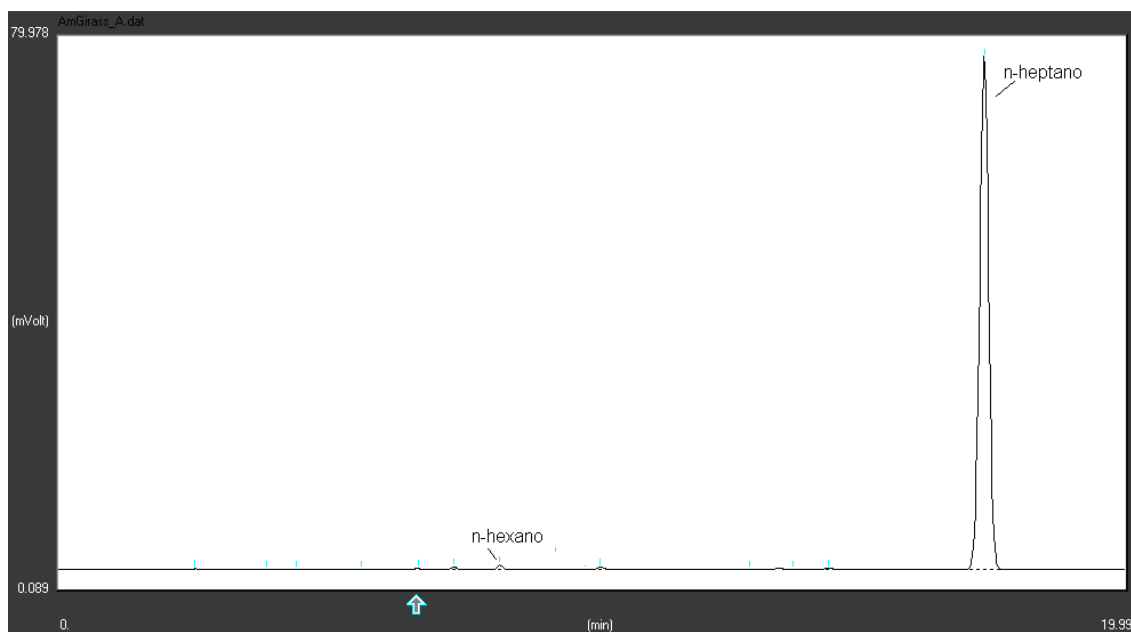
$C_i$  – quantidade de padrão adicionado, expresso em mg/kg de óleo (para 5 µL  $C_i=680$  mg);

F – factor de calibração obtido.

Resultado final é dado pela média das determinações. [29]

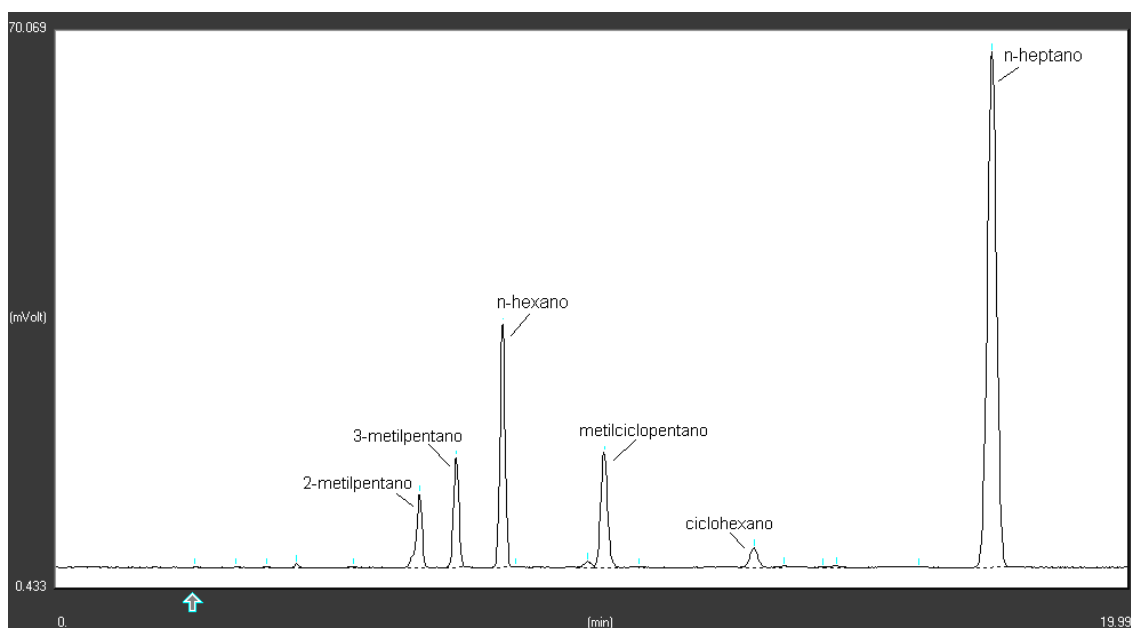
### Exemplos de cromatogramas:

- ~ 10 ppm



**Figura 4.4 – exemplo de cromatograma para óleos**

- ~200 ppm



**Figura 4.5 – exemplo de cromatograma para óleos**



## 4.2. Calibração

Tendo em conta a falta de dados relativamente aos parâmetros a utilizar no cromatógrafo, foi necessário ajustar os mesmos ao longo das experiências.

O parâmetro mais importante a ajustar foi o tempo de incubação da amostra no forno, pelo que se decidiu, de modo a tentar minimizar o tempo de análise de cada amostra, comparar os resultados para um tempo de 20 min e o tempo referido no método, 60 min. [29]

Em primeiro lugar é necessário proceder à calibração, sendo que neste caso o método baseia-se na relação entre a quantidade do padrão, sempre constante, com a quantidade de hexano presente na amostra. Deste modo o procedimento utilizado é analisar amostras com quantidades de hexano conhecidas e encontrar o factor de calibração (F) através da **equação 4.1**. Para todas as amostras as quantidades utilizadas foram 5 g de óleo e 5  $\mu\text{L}$  de n-heptano, que funciona como padrão.

**Tabela 4.2 – resultados das médias de F obtidos na calibração**

$\mu\text{L}/5\text{ g}$	ppm	F	
		20 min	60 min
0	0	-	-
1	132	0,581	0,612
2	264	0,481	0,499
4	528	0,456	0,431
7	924	0,447	0,431
10	1320	0,444	0,423
<b>Média</b>	<b>-</b>	<b>0,457</b>	<b>0,446</b>

Verifica-se então que os valores pouco diferem com o tempo de incubação e que o valor de F obtido é bastante semelhante ao valor esperado de 0.45, com excepção para a concentração mais baixa que difere bastante dos restantes pelo que, embora representados, não entram para o cálculo da média de F. O valor apresentado será então utilizado no cálculo das concentrações de hexano, através da **equação 4.2** anteriormente referida.

Para amostras com concentrações mais baixas realizou-se uma nova calibração, para um tempo de incubação de 20 min, de modo a um cálculo mais exacto, com as quantidades de hexano adicionadas a variar entre 26,4 e 132 ppm. Devido à dificuldade na adição de quantidades tão pequenas, efectuou-se a calibração em 10 g de óleo e 10  $\mu\text{L}$  de n-heptano.

**Tabela 4.3 – resultados das médias de F obtidos na calibração**

$\mu\text{L}/10\text{ g}$	ppm	F
		20 min
0	0	-
0,4	26,4	0,425
1	66	0,456
2	132	0,442
<b>Média</b>	<b>-</b>	<b>0,441</b>

Observa-se um valor de F também bastante semelhante ao esperado, sendo ligeiramente inferior ao obtido na anterior calibração. Mais uma vez observa-se que o valor que mais difere é o da concentração mais baixa, pelo que se conclui que tal se deve à dificuldade em adicionar quantidades tão pequenas de solvente na amostra e não por um comportamento diferente do hexano no óleo.

Realizando-se os cálculos com estes dois valores de F em amostras com concentrações de hexano mais baixas, inferiores a 200 ppm, nomeadamente de óleo de girassol, observa-se que a variação é pouco significativa, sendo cerca de 5%, pelo que o valor de F utilizado será o de 0,457 calculado anteriormente, para todas as concentrações de solvente até 1500 ppm, valor até ao qual o método está indicado.

**Tabela 4.4 – comparação de resultados com diferentes valores de F**

resultados a comparar	F=0,457	F=0,441	variação
OG4 (ppm)	8,13	7,73	5%
OG7 (ppm)	16,24	15,43	
OG6 B (ppm)	122,18	116,07	

Após a calibração efectuada e com os factores F definidos para os diferentes tempos de incubação iniciaram-se as análises a diferentes amostras.

### 4.3. Amostras de óleos

As primeiras amostras a serem analisadas foram de soja crus OS1e OS2 à saída do 506, as quais foram analisadas com tempos de incubação de 20 e 60 minutos para verificar a possibilidade de se poder utilizar o tempo mais curto com resultados igualmente satisfatórios. O cálculo da quantidade de hexano foi feito através da **equação 4.2** e tal como na calibração cada *vial* preparado é analisado três vezes com o resultado a ser a média das repetições. Além disso comparou-se o resultado da amostra OS1 com um laboratório externo.

**Tabela 4.5 – resultados das amostras de óleo**

	OS1		OS2	
tempo de incubação	20 min	60 min	20 min	60 min
A (ppm)	563,77	542,04	646,49	636,36
B (ppm)	562,29	541,15	645,60	635,24
C (ppm)	560,84	539,6	643,48	633,39
Variação (%)	0,52	0,45	0,47	0,47
Média (ppm)	562,3	540,93	645,19	635,00
Laboratório Externo (ppm)	432		-	

Verifica-se que os resultados obtidos são muito semelhantes para ambos os tempos de incubação e que em termos de variação entre repetições não existem diferenças significativas. Sendo assim nas restantes experiências será utilizado o tempo de 20 minutos para incubação pois permite um menor tempo de ocupação do equipamento e menor tempo de espera pelos resultados.

Da comparação com o resultado do laboratório externo verifica-se um valor inferior ao obtido, o que poderá ser explicado pelo transporte da amostra pois será de esperar que existam perdas em viagens longas.

Em seguida estudaram-se as amostras médias diárias de óleo de soja e também de girassol de 3 dias diferentes, sendo as de soja OS3, OS4 e OS5 e de girassol OG1, OG2 e OG3.

**Tabela 4.6 – resultados das amostras de óleo**

amostra	OG 1	OG 2	OG3	OS 3	OS 4	OS 5
A (ppm)	5,65	4,25	6,16	337,07	735,72	421,40
B (ppm)	5,65	4,66	8,45	336,40	735,59	422,29
C (ppm)	5,46	3,88	9,80	336,47	733,50	419,90
Variação (%)	3,3	16,7	37,1	0,20	0,30	0,57
Média (ppm)	5,59	4,26	8,13	336,64	734,94	421,20

Observam-se comportamentos diferentes nos óleos de soja e girassol sendo que no caso dos de soja os resultados diferem muito de dia para dia ao passo que as amostras de girassol apresentam todas valores baixos e semelhantes (4-10 ppm). Verifica-se que no óleo de girassol a variação é bastante mais elevada que no de soja, o que se explica por apresentar resultados muito baixos, o que faz com que uma pequena diferença no resultado, mesmo que inferior a 1 ppm, resulte numa variação muito elevada.

Decidiu-se enviar mais umas amostras, tanto de girassol, OG4, OG5 A, OG5 B e OG6, como soja, OS6 e OS7, crus, para comparação em laboratórios externos.

**Tabela 4.7 – resultados das amostras de óleo**

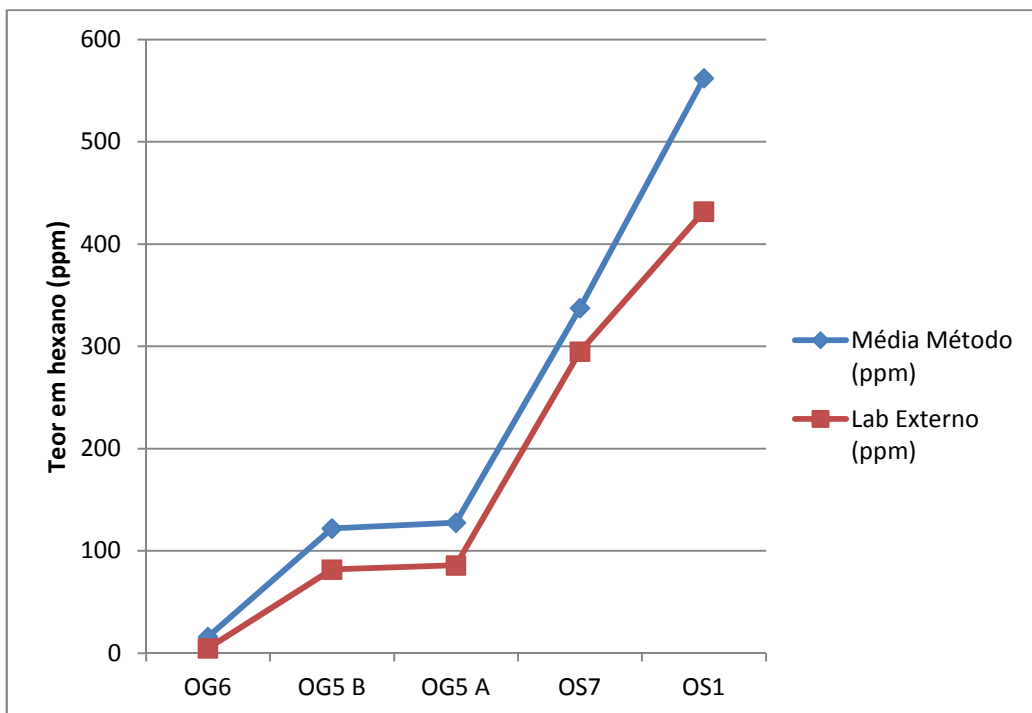
amostras	OG4	OG5 A	OG5 B	OG6	OS6	OS7
A (ppm)	-	125,48	123,44	14,12	472,02	338,10
B (ppm)	18,33	125,04	120,9	18,36	471,41	337,09
C (ppm)	18,17	132,85	122,2	-	471,27	-
Variação (%)	0,87	5,9	2,1	23,1	0,16	0,30
Média (ppm)	18,25	127,79	122,18	16,24	471,57	337,60
Laboratório Externo (ppm)	18	86	82	5	319	295

Verifica-se a tendência antes apresentada de resultados mais baixos no laboratório externo podendo tal dever-se ao motivo já referido de perdas de hexano durante o transporte. Relativamente ao resultado das amostras OG5A e OG5 B serem bastante mais elevados que as anteriores amostras de girassol tal deve-se a estas amostras não serem do final do processo mas de um passo intermédio antes da remoção da maior parte do solvente.

Analisando os resultados obtidos e comparando com os obtidos pelo laboratório externo verifica-se que existe uma relação a qual pode ser melhor visualizada através de um gráfico:

**Tabela 4.8 – comparação entre resultados obtidos pelo método e o laboratório externo**

amostras	OG6	OG5 B	OG5 A	OS7	OS1
Média (ppm)	16,24	122,18	127,79	337,6	562,3
Laboratório Externo (ppm)	5	82	86	295	432



**Gráfico 4.1 - comparação entre resultados obtidos pelo método e o laboratório externo**

Observa-se no gráfico que existe uma tendência definida na diminuição dos resultados obtidos pelo laboratório externo que se explica pelas perdas durante o transporte das amostras.

#### 4.4. Fortificação de amostras

Para garantir que o procedimento estava a obter resultados corretos, decidiu-se fazer uma fortificação de amostras de girassol cru, cujas concentrações de hexano sabia-se serem baixos na ordem dos 10 ppm, adicionando-se quantidades de hexano conhecidas, no caso 1320 e 528 ppm.

Para se averiguar da eficácia da fortificação, calculou-se a percentagem de recuperação, ou seja, a razão entre o valor teórico e o valor obtido, sendo que quanto mais perto dos 100% estiver melhor terá sido a fortificação.

$$\text{recuperação (\%)} = \frac{\text{valor real}}{\text{valor teórico}} \times 100$$

**Equação 4.3 – cálculo da percentagem de recuperação na fortificação**

O valor teórico assumido para as amostras de óleo de girassol cru foi a quantidade de hexano adicionado para a fortificação juntamente com 10 ppm, o valor expectável para estas amostras (por exemplo para a fortificação de 1320 ppm o valor teórico é 1330 ppm).

**Tabela 4.9 – resultados das fortificações de óleo de girassol**

	1320 ppm	528 ppm
A (ppm)	1328,79	536,49
B (ppm)	1327,78	536,32
C (ppm)	1325,17	535,09
Variação (%)	0,27	0,26
Média (ppm)	1327,25	535,97
Recuperação (%)	99,8	99,6

Para além do óleo de girassol, também se fortificou amostras de soja, neste caso refinado, com várias quantidades de hexano.

Para estas amostras o valor teórico assumido para utilizar na **equação 4.3** foi a quantidade adicionada na fortificação (por exemplo para a fortificação de 528 ppm o valor teórico é 528 ppm), uma vez que sendo a amostra refinada não irá apresentar vestígios de solvente.

**Tabela 4.10 – resultados das fortificações de óleo de soja**

	528 ppm	1320 ppm	264 ppm	660 ppm
A (ppm)	522,10	1336,18	259,06	653,63
B (ppm)	515,02	1322,90	259,73	650,01
C (ppm)	512,92	1320,76	260,17	649,11
Variação (%)	1,8	1,2	0,43	0,69
Média (ppm)	516,68	1326,62	259,65	650,92
Recuperação (%)	97,9	100,5	98,4	98,6

Como no caso do girassol, também os resultados estão dentro do esperado.

Após algum tempo voltou-se a repetir as fortificações para óleos de soja e girassol.

Para tal utilizaram-se amostras das médias diárias, preparando-se para cada tipo de óleo, sem e com adição de n-hexano, especificamente 528 ppm, de modo a comparar o valor teórico com o valor obtido.

**Tabela 4.11 – resultados das fortificações**

	Girassol	Girassol Fortificada	Soja	Soja Fortificada
Média (ppm)	12,05	511,90	256,96	770,20
Recuperação (%)	94,8		98,1	

#### **4.5. Conclusão**

Pelos motivos anteriormente referidos, nomeadamente o facto de os resultados das diferentes repetições da mesma amostra serem muito semelhantes, as diferenças entre os resultados obtidos pelo método e por laboratório externos serem relativamente constantes, como observado no **gráfico 4.1**, sendo as diferenças explicadas por perdas de hexano durante o transporte, além dos resultados das fortificações que mostraram que os resultados obtidos são credíveis, conclui-se que o método implementado pode ser utilizado para controlo dos níveis de hexano.

Além disso observa-se que os resultados diferem nos óleos de soja e girassol, como se pôde observar nas várias análises e mais detalhadamente nos resultados da **tabela 4.6**, sendo que no caso da soja os resultados diferem muito de dia para dia atingindo valores bastante elevados. Pelo contrário as amostras de girassol apresentam todas valores baixos e semelhantes (4-10 ppm), podendo concluir-se que, no que diz respeito aos níveis de hexano, a produção de óleo de girassol encontra-se estabilizada e com valores baixos, ao contrário da de soja.





## 5. Resíduo de hexano no óleo de soja da fábrica 2

De modo a estudar-se os níveis de hexano existentes no óleo de soja produzido na fábrica 2, e eventualmente reduzir os seus níveis, decidiu-se em primeiro lugar analisar amostras de dois pontos da fábrica: à saída do secador de óleo 506 e do equipamento de troca de calor 581M, ou seja, antes da entrada e à saída do permutador onde existe troca de calor entre o óleo proveniente do secador 506 e a miscela proveniente do economizador 60S.

Durante o ensaio 1 registaram-se os parâmetros para as seguintes condições de operação no processo de fabrico:

**Tabela 5.1 – parâmetros das condições de operação**

Controlo	Equipamento
Temperatura saída do óleo (°C)	22
Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19
Temperatura saída do óleo (°C)	581M
Temperatura saída do óleo (°C)	521S
Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506
Caudal de óleo (l/h)	503
Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1

Os resultados obtidos foram os seguintes:

**Tabela 5.2 – resultados das amostras de óleo do ensaio 1**

	Saída P506	Saída 581M
A (ppm)	689,83	733,38
B (ppm)	688,63	732,90
C (ppm)	686,45	729,01
Variação (%)	0,49	0,60
Média (ppm)	688,31	731,76
$\Delta$ (%)	5,94	

Neste primeiro dia em que foi tirada uma amostra verificaram-se níveis de hexano bastante elevados, pelo que a primeira medida tomada foi aumentar o vapor directo no acabador de óleo 22, em cerca de 0,2 a 0,3 kg/cm<sup>2</sup>.

Após a implementação da medida realizou-se um novo ensaio nas seguintes condições, com os valores apresentados em diante a serem a variação em relação ao ensaio anterior, sendo negativos se os valores diminuíssem, positivos se aumentarem e nulos se não existir diferença:

**Tabela 5.3 – condições de operação do ensaio 2**

<b>Controlo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Valor</b>
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	22	- 1
Δ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	+ 5
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	+2
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	0
Δ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	0
Δ Caudal de óleo (l/h)	503	+ 2000
Δ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	0

Os resultados obtidos são os seguintes:

**Tabela 5.4 – resultados das amostras de óleo do ensaio 2**

	<b>Saída P506</b>	<b>Saída 581M</b>
A (ppm)	394,23	465,13
B (ppm)	395,26	464,54
C (ppm)	395,49	463,57
Variação (%)	0,32	0,34
Média (ppm)	394,99	464,41
Δ (%)	14,95	

Verifica-se que com a medida de aumentar o vapor directo no acabador de óleo 22 os níveis de hexano, ainda que elevados, apresentam uma grande descida.

No entanto por suspeita de que o manómetro da pressão no acabador de óleo 22 não era totalmente fiável decidiu-se substituir este, voltando a analisar-se novas amostras após a substituição do manómetro, com as seguintes condições, em relação ao ensaio anterior:

**Tabela 5.5 – condições de operação do ensaio 3**

<b>Controlo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Valor</b>
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	22	+ 2
Δ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	+ 5
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	+1
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	+ 1
Δ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	- 5
Δ Caudal de óleo (l/h)	503	- 1000
Δ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	0

Os resultados obtidos foram:

**Tabela 5.6 – resultados das amostras de óleo do ensaio 3**

	<b>Saída P506</b>	<b>Saída 581M</b>
A (ppm)	382,72	405,84
B (ppm)	381,67	405,80
C (ppm)	381,98	405,16
Variação (%)	0,27	0,17
Média (ppm)	382,12	405,60
$\Delta$ (%)	5,79	

Após a substituição do manómetro registaram-se valores ligeiramente mais baixos, o que será explicado pelas melhores condições do vazio no condensador 19, pois este aumento do vazio permite que exista um maior arrastamento dos vapores provenientes da fase da destilação.

Em seguida aumentou-se o vazio no condensador 19, com o objectivo de o aumentar em cerca de 30 a 40 mm Hg.

Realizou-se então o ensaio 4 com as seguintes condições de operação, em relação ao ensaio anterior, e resultados:

**Tabela 5.7 – condições de operação do ensaio 4**

<b>Controlo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Valor</b>
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	22	+ 3
$\Delta$ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	+ 10
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	0
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	- 1
$\Delta$ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	0
$\Delta$ Caudal de óleo (l/h)	503	- 2000
$\Delta$ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	0

**Tabela 5.8 – resultados das amostras de óleo do ensaio 4**

	<b>Saída P506</b>	<b>Saída 581M</b>
A (ppm)	309,34	325,58
B (ppm)	306,82	324,60
C (ppm)	309,32	-
Variação (%)	0,81	0,30
Média (ppm)	308,49	325,09
$\Delta$ (%)	5,11	

Foi em seguida efectuado um novo ensaio:

**Tabela 5.9 – condições de operação do ensaio 5**

Controlo	Equipamento	Valor
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	22	- 2
$\Delta$ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	+ 20
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	0
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	0
$\Delta$ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	0
$\Delta$ Caudal de óleo (l/h)	503	0
$\Delta$ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	0

**Tabela 5.10 – resultados das amostras de óleo do ensaio 5**

	Saída P506	Saída 581M
A (ppm)	320,54	334,52
B (ppm)	318,23	334,05
C (ppm)	319,65	333,38
Variação (%)	0,72	0,34
Média (ppm)	319,47	333,98
$\Delta$ (%)	4,34	

As amostras dos ensaios 4 e 5 apresentam uma estabilização dos valores dos níveis de hexano na gama dos 300-330 ppm pelo que com as condições de operação existentes na fábrica, e mantendo-se estáveis, seja o valor esperado em termos de níveis de hexano.

Em seguida irá tentar-se a injeção de vapor directo no secador de óleo 506 e no pré-aquecedor 521, o que teoricamente resultará na redução dos níveis de hexano, pois fará com que parte do hexano seja arrastado por este vapor, mas que no entanto terá de ser comprovada pois irá influenciar as outras condições.

Em relação aos resultados nas duas saídas verifica-se um aumento no valor à saída do permutador 581M, na ordem dos 5 a 6%, o que pode ser explicado pela influência da diferença de temperatura, nos pontos onde são retiradas as amostras, no nível de hexano existente.

A excepção aconteceu nas amostras do ensaio 2 em que apresentou uma variação anormal de 15% o que pode indicar algum erro na preparação das amostras ou alguma situação excepcional nas amostras tiradas, como a existência de algum pico anormal nas amostras tiradas.

Após o ensaio 5 os trabalhos na fábrica 2 foram interrompidos, sendo retomados cerca de mês e meio depois, pelo que só nessa altura se tornou possível estudar a possibilidade da injeção de vapor directo acima mencionada.

Após se retomar a produção na fábrica e antes de se analisar o efeito da injeção de vapor no secador de óleo 506 e pré-aquecedor 521, analisou-se uma amostra para verificar que nível de hexano apresentava o óleo, com as condições de operação e resultados seguintes:

**Tabela 5.11 – condições de operação do ensaio 6**

Controlo	Equipamento	Valor
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	22	- 1
$\Delta$ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	+ 20
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	+ 5
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	+ 1
$\Delta$ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	-5
$\Delta$ Caudal de óleo (l/h)	503	+ 1000
$\Delta$ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	- 0,1

**Tabela 5.12 – resultados das amostras de óleos do ensaio 6**

	Saída P506	Saída 581M
A (ppm)	455,71	465,86
B (ppm)	455,42	463,11
C (ppm)	455,00	460,90
Variação (%)	0,16	1,1
Média (ppm)	455,37	463,29
$\Delta$ (%)	1,71	

Com os resultados obtidos, verificam-se que se apresentam um pouco mais elevados em relação aos obtidos nas amostras anteriores. Tal poderá dever-se ao vazio no secador de óleo 506 se apresentar abaixo do valor do ensaio anterior, o que provoca um menor arrastamento dos vapores de hexano do secador.

Sendo assim decidiu-se, como planeado anteriormente, injectar vapor directo nos equipamentos 506 e 521 e conferir os resultados. Para tal vão ser testados três cenários diferentes em que é injectado 0,5/cm<sup>2</sup> de vapor directo: a) no equipamento 506, b) no equipamento 521 e c) nos equipamentos 506 e 521, simultaneamente. A amostra é obtida à saída do equipamento 581M.

Para a primeira análise, realizaram-se os 3 diferentes cenários, esperando-se cerca de 10-15 min após a abertura das válvulas respectivas, de modo a que o sistema possa estabilizar e as alterações se reflitam na amostra de óleo obtido, sendo as condições, em relação ao ensaio anterior, as seguintes:

**Tabela 5.13 – condições de operação do ensaio 7**

Controlo	Equipamento	Valor
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	22	+ 1
$\Delta$ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	+ 30
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	+ 12
$\Delta$ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	0
$\Delta$ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	+ 5
$\Delta$ Caudal de óleo (l/h)	503	- 2000
$\Delta$ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	- 0,1

Obtiveram-se os seguintes resultados:

**Tabela 5.14 – resultados das amostras de óleo do ensaio 7**

<b>equipamento com vapor directo</b>	<b>506</b>	<b>521</b>	<b>506 e 521</b>
A (ppm)	120,13	184,54	129,64
B (ppm)	116,84	174,61	123,62
C (ppm)	114,48	175,75	124,58
Variação (%)	4,7	5,3	4,6
Média (ppm)	117,15	178,30	125,95

Verifica-se em todos os casos uma grande descida no teor de hexano no óleo, obtendo-se resultados inferiores a todos os já obtidos anteriormente, sendo o caso com resultado mais baixo da injeção de vapor no equipamento 506.

Tem de se ter em atenção que a injeção de vapor nos equipamentos provoca uma descida no vazio do secador de óleo 506, sendo que nos casos da injeção num dos equipamentos esta descida é ligeira permitindo que o valor do vazio esteja no valor de referência, ao passo que na injeção simultânea dos dois equipamentos este valor desce para valores inferiores. Este facto deve-se a que um aumento na injeção de vapor directo faça com que os condensadores tenham menor margem para o arrastamento de vapores. Assim sendo, irá manter-se a quantidade de vapor directo injectada nos 0,5 kg/cm<sup>2</sup> de modo a que o vazio no secador de óleo 506 mantenha os valores recomendados para uma boa qualidade no óleo.

Após o primeiro estudo efectuou-se novo ensaio nos mesmos cenários acima mencionados e além disso uma amostra antes da injeção do vapor em qualquer dos equipamentos para comparar a redução de hexano obtida. Além disso o tempo de espera para a estabilização do sistema foi alargado para cerca de uma hora para existirem garantias de que as alterações efectuadas se reflectem no óleo obtido.

As condições, em relação ao ensaio anterior, foram as seguintes:

**Tabela 5.15 – condições de operação do ensaio 8**

<b>Controlo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Valor</b>
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	22	+ 5
Δ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	- 30
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	- 5
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	0
Δ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	+ 5
Δ Caudal de óleo (l/h)	503	-
Δ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	-

Os resultados foram os seguintes:

**Tabela 5.16 – resultados das amostras de óleo do ensaio 8**

<b>equipamento com vapor directo</b>	<b>nenhum</b>	<b>506</b>	<b>521</b>	<b>506 e 521</b>
A (ppm)	427,68	151,53	284,06	187,28
B (ppm)	432,84	161,23	295,19	199,76
C (ppm)	441,41	151,37	297,21	203,07
Variação (%)	3,1	6,1	4,4	7,8
Média (ppm)	433,98	154,71	292,15	196,71

Após estes resultados confirmam-se as conclusões obtidas anteriormente, sendo que também se verifica grande descida de valores do hexano nas amostras de óleo com injeção de vapor directo nos equipamentos, sendo que a mais significativa é no secador de óleo 506, em cerca de 285 ppm.

Verificou-se no entanto que com o decorrer da experiência o vazio no condensador 19 alterou-se, diminuindo 20 a 30 mm Hg no decorrer da injeção de vapor no equipamento 521. Este factor pode explicar a maior diferença em relação ao vapor no equipamento 506 (de cerca de 140 ppm), em comparação com o ensaio anterior (de cerca de 60 ppm) pelo que se irá repetir a experiência tentando garantir que as condições se mantenham estáveis para estes dois casos.

Confirma-se também o facto de o vazio no secador de óleo 506 descer significativamente com a injeção de vapor nos dois equipamentos simultaneamente, pelo que se decidiu excluir este cenário do estudo.

Realizou-se novo ensaio repetindo os casos com injeção nos equipamentos 506 e 521, com as seguintes condições, em relação ao ensaio anterior, a manterem-se estáveis ao longo da experiência:

**Tabela 5.17 – condições de operação do ensaio 9**

<b>Controlo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Valor</b>
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	22	- 5
Δ Vácuo 41/19 (mm Hg)	60S/19	0
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	581M	+ 5
Δ Temperatura saída do óleo (°C)	521S	0
Δ Vácuo - 541/506 (mm Hg)	506	- 5
Δ Caudal de óleo (l/h)	503	0
Δ Pressão - centrífuga (kg/cm <sup>2</sup> )	518/1	-

Os resultados foram os seguintes:

**Tabela 5.18 – resultados das amostras de óleo do ensaio 9**

<b>equipamento com vapor directo</b>	<b>506</b>	<b>521</b>
A (ppm)	223,11	377,45
B (ppm)	222,67	370,84
C (ppm)	217,86	364,19
Variação (%)	2,4	3,5
Média (ppm)	221,21	370,83

Após estes resultados, confirma-se que o mais vantajoso para diminuir o valor de hexano seja a injeção de vapor directo no secador de óleo 506, com um valor de cerca de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>, isto porque um valor mais elevado de vapor directo tem implicações no vazio do 506, levando a um valor inferior ao limite mínimo.

Esta alteração levará a uma descida bastante significativa no teor de hexano no óleo, obtendo-se um valor esperado entre 110 e 230 ppm de hexano, obtendo-se melhores resultados com valores de vazio no condensador 19 e no secador de óleo 506 elevados.

Após a análise dos resultados obtidos torna-se então fundamental analisar a viabilidade económica de uma eventual implantação da injeção de vapor.



## 5.1. Viabilidade económica

Para os cálculos assumiu-se a quantidade de sementes de soja processadas como a prevista para o ano de 2012, sendo este valor de 500.000 toneladas por ano com a quantidade diária prevista de 1.870 ton/dia, o que equivale a um período de laboração da fábrica de cerca de 267 dias anuais, ou 6.408 horas anuais.

Sabendo-se que a semente de soja contém cerca de 20% em óleo e que o rendimento do processo de extracção é de 98% chega-se a um valor anual previsto de 98.000 ton de óleo de soja produzidas.

O custo de cada tonelada de hexano é de 900 a 950 €, de acordo com a cotação no ano de 2012, considerando-se para os cálculos o valor de 925 €.

O valor considerado para a quantidade de hexano residual no óleo é de 350 ppm, ou 350 mg/kg, embora como observado nos resultados acima descritos este valor apresenta grande variação ao longo dos dias.

Relativamente ao valor de hexano residual no óleo com a injeção de vapor no equipamento 506 considerou-se de 150 ppm, sendo o valor médio das amostras obtidas, existindo margem para eventualmente melhorar este valor.

Sendo assim, verifica-se uma diferença de cerca de 200 ppm de hexano no óleo, o que num ano, considerando os valores referidos, representa uma poupança em hexano de cerca de 18.130 €.

No entanto, falta ainda contabilizar o consumo de vapor extra necessário. O custo de vapor por cada tonelada é de 30 a 40€, considerando-se para os cálculos o valor de 35 €.

Para o cálculo da quantidade de vapor consumido tem de se ter em conta a pressão absoluta de vapor injectado de 1,5 bar numa tubagem com 0,5 in, cerca de 12,5 mm.

Recorrendo a tabelas de vapor saturado (ver **anexo 8.3**) obtém-se o valor de temperatura e volume do vapor saturado, V, sendo respectivamente 111°C e 1,18 m<sup>3</sup>/Kg.

Com o auxílio de um orifício calibrado calcula-se o caudal mássico de vapor por hora, Q, estimando-se que o diâmetro do orifício, D, é de 6 mm, através da seguinte equação:

$$Q = 0,647 \times \pi \times \frac{D^2}{4} \times \left(P \times \frac{0,9869}{V}\right)^{0,5}$$

**Equação 5.1 – cálculo do caudal mássico de vapor**

O valor de caudal mássico por hora obtido é de 20,6 Kg/h, o que num ano, considerando os 267 dias de laboração, corresponde a 132 ton/ano, representando um custo de 4.620 € anuais.

Assim sendo, verifica-se que entre a poupança em hexano e a despesa em vapor, consegue-se uma poupança anual na ordem dos 13.510 € anuais, ou 1.126 € mensais, pelo que pelo critério económico recomenda-se a implementação desta medida.

Segue-se a tabela resumo com os resultados:

**Tabela 5.19 – viabilidade económica das alterações**

			Consumo grão soja anual	500.000,00	ton/ano
			Consumo grão soja diário	1.870,00	ton/dia
			Produção óleo 2012	98.000,00	ton
			Dias laboração	267,00	dias/ano
			Horas laboração	6.408,00	horas/ano
Hexano			Vapor		
Preço hexano	925,00	€/ton	Preço vapor	35,00	€/ton
hexano no óleo	350,00	ppm	Temp. Saturação	111,00	°C
Quantidade de hexano anual	34,30	ton/ano	Vol. Vapor saturado	1,15	m³/kg
Custo de hexano	31.727,50	€/ano	Pressão vapor (absoluta)	1,50	bar
hexano com injeção de vapor	150,00	ppm	Caudal mássico	20,60	Kg/h
Quantidade de hexano anual	14,70	ton/ano	Quantidade vapor anual	132,00	ton/ano
Custo de hexano	13.597,50	€/ano	Custo de vapor	4.620,17	€/ano
Poupança hexano	18.130,00	€/ano			
Saldo			13.509,83 €/ano		
			1.125,82 €/mês		

## 6. Determinação de resíduos de hexano em farinhas

### 6.1. Método Laboratorial

#### 6.1.1.Contexto

O objectivo do método descrito em seguida é a determinação do conteúdo em resíduos de hexano, entendendo-se resíduos de hexano como a quantidade de hidrocarbonetos voláteis que permanecem nas farinhas extractadas, após a extracção das sementes com solventes orgânicos.

O método utilizado tem como base o método oficial AOCS Ba 14-87, revisto em 2009, tendo como princípio a dessorção dos hidrocarbonetos voláteis após aquecer a amostra com água, a 110°C num recipiente fechado sendo a sua quantidade no *headspace* determinado por cromatografia gasosa. A adição de água, cerca de 50% em massa da de farinha, deve-se a que sem esta adição a desorção dos voláteis não é completa, tal como foi provado em estudos anteriores. [30]

A determinação dos níveis de hexano residual é importante para monitorizar o processo de fabrico sendo, além disso, o seu controlo obrigatório em vários países para o transporte, devido ao perigo potencial de um solvente inflamável, que em contacto com o ar pode formar misturas explosivas, sendo o valor de referência, de acordo com o acordo europeu relativo ao transporte internacional de mercadorias perigosas por estrada (ADR), de 400 ppm nas farinhas. [31]

#### 6.1.2.Protocolo

Os parâmetros a utilizar no cromatógrafo foram retirados do método disponível [32] e então ajustados ao longo das experiências., sendo o protocolo seguido o seguinte:

#### Equipamento

- Balança analítica Mattler Toledo Classic Plus AB204-S FACT precisão 0,1 mg
- Pipeta
- Vials com septo de 20 ml (septo com tampa em alumínio e cobertura em PTFE/silicone)
- Caps
- Micro-seringa Thermo Scientific de 10 µL precisão 0,1µL
- Encapsulador
- Cromatógrafo gasoso Thermo Scientific TRACE GC Ultra Thermo Scientific com os parâmetros de funcionamento do **anexo 8.2**
  - Fase estacionária: metil polisiloxano
  - Espessura do filme: 0.2 µm
  - Coluna capilar de vidro ou sílica fundida mantida a 50°C
  - Carrier gas: hélio (melhor resolução) ou nitrogénio
  - Injector e detector a 200°C
  - Tempo de aquisição: 90 min

## Reagentes

- n-Hexano 95% HPLC  $\geq 95,0\%$  Lab-Scan – para calibração
- Água

## Procedimento

- **Curva de calibração**

1. Pesar 3 g de água desionizada para 3 *vials*;
2. Com uma seringa de 10  $\mu\text{L}$  adicionar o hexano para os *vials* de acordo com a tabela (se necessário fazer para mais valores):

**Tabela 6.1 – hexano a adicionar na calibração**

nº vial	1	2	3	4	5
$\mu\text{L}/3\text{ g}$	0,4	1,5	3	6	10
mg/1000 g	88	330	660	1320	2200

3. Selar cada *vial* com um *cap*;
4. Colocar os *vials* no forno a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 15 min;
5. Aquecer a seringa a  $60^{\circ}\text{C}$ ;
6. Com a seringa quente remover do *vial* 1 ml da fase gasosa e injectar imediatamente no cromatógrafo.

## **Cálculos**

Determinar a soma da área dos picos para os solventes e repetir para cada *vial*.

Traçar a curva de calibração, expressando a relação entre a soma da área dos picos dos solventes e a massa de solvente adicionada nos *vials*.

Assume-se que 1  $\mu\text{L}$  de hexano tem uma massa de 670  $\mu\text{g}$ .

- **Análise das amostras**

1. Pesar 2.5 g da amostra e colocar num *vial* e rapidamente adicionar 1.8 g de água destilada;
2. Selar o *vial* com um *cap*;
3. Colocar o *vial* no forno a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 90 min;
4. Aquecer a seringa a  $60^{\circ}\text{C}$ ;

5. Com a seringa remover do *vial* 1 ml da fase gasosa e injectar imediatamente no cromatógrafo;
6. Preparar várias amostras da mesma farinha para verificar resultados.

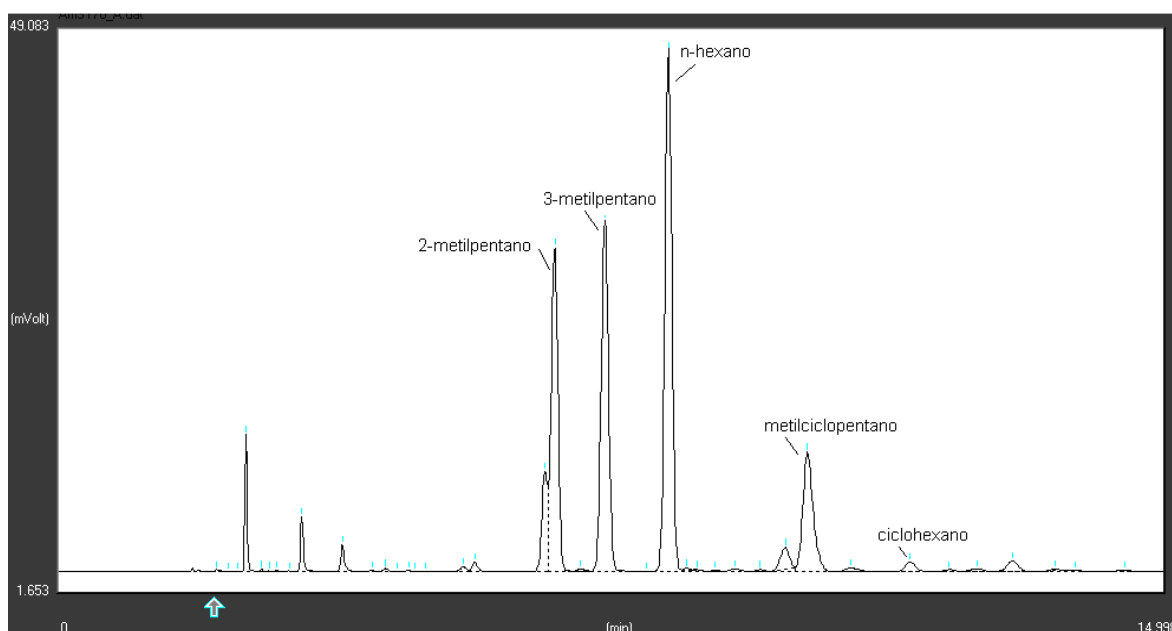
### Cálculos

Determinar a soma das áreas dos picos dos solventes e através da curva de calibração determinar a quantidade correspondente de solvente,  $m$ , presente no *vial*.

A quantidade total de hexano, expresso em mg/kg (ppm), é dado por  $m_1/m_0$ , com  $m_0$  a massa, em g, da porção de teste e  $m_1$  a massa, em  $\mu\text{g}$ , do solvente.

Resultado final dado pela média das determinações. [32]

- **Exemplo de cromatograma (~ 100 ppm)**



**Figura 6.1 – exemplo de cromatograma para amostras de farinhas**

## 6.2. Recta de calibração

Um dos factores a ter em conta é de que os resultados obtidos têm uma margem de erro elevada, o que se deve a vários factores, como a dificuldade de se assegurar que as condições de preparação sejam sempre mantidas constantes, sendo o caso mais crítico a distribuição da água pela farinha, pois é este passo que permite a libertação de uma parte significativa do hexano presente na farinha.

Outro dos aspectos críticos é a própria natureza das farinhas, tanto da homogeneidade da amostra que nem sempre se consegue, como da existência de algumas impurezas, como sejam restos de sementes ou cascas.

Assim sendo, aos resultados a obter no futuro têm de se associar alguma incerteza assim como garantir que sejam feitas várias repetições para se poder considerar o resultado como satisfatório.

Em primeiro lugar é necessário proceder à calibração, sendo que neste caso o método baseia-se na relação directa entre a quantidade de hexano existente e as áreas dos picos do cromatograma.

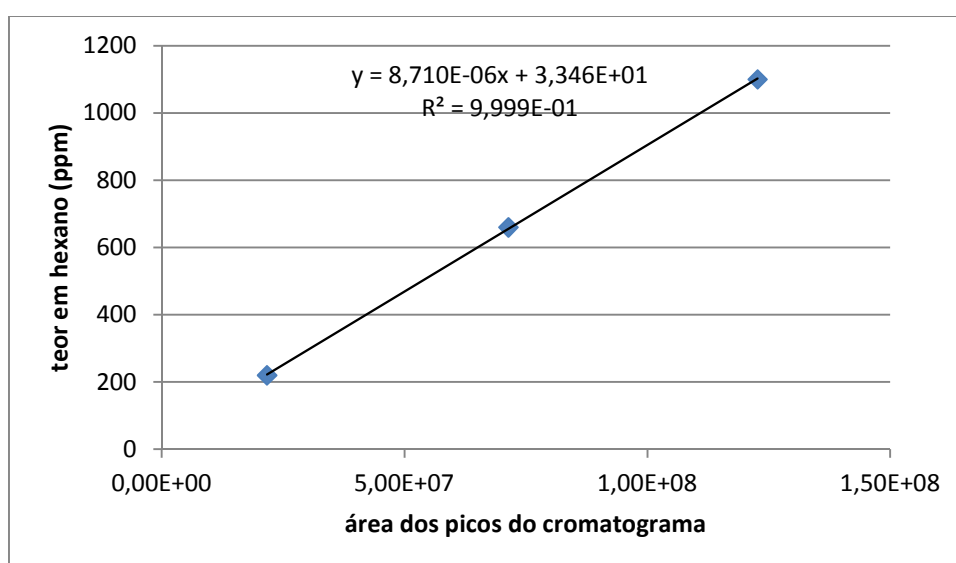
A calibração efectuada é uma calibração indirecta pois é feita a partir de apenas água, cerca de 3 g, à qual é adicionada uma certa quantidade conhecida de hexano.

Em primeiro lugar efectuou-se uma calibração apenas com 3 valores.

**Tabela 6.2 – resultados da 1ª recta de calibração**

$\mu\text{L}/3\text{ g}$	ppm	Área
1	220	2,17E+07
3	660	7,14E+07
5	1100	1,23E+08

Estes valores dão origem à seguinte recta de calibração:



**Gráfico 6.1 – 1ª recta de calibração**

Obtém-se a seguinte equação:

$$y = 8,710E-06x + 33,46$$

**Equação 6.1 – equação da 1ª recta de calibração**

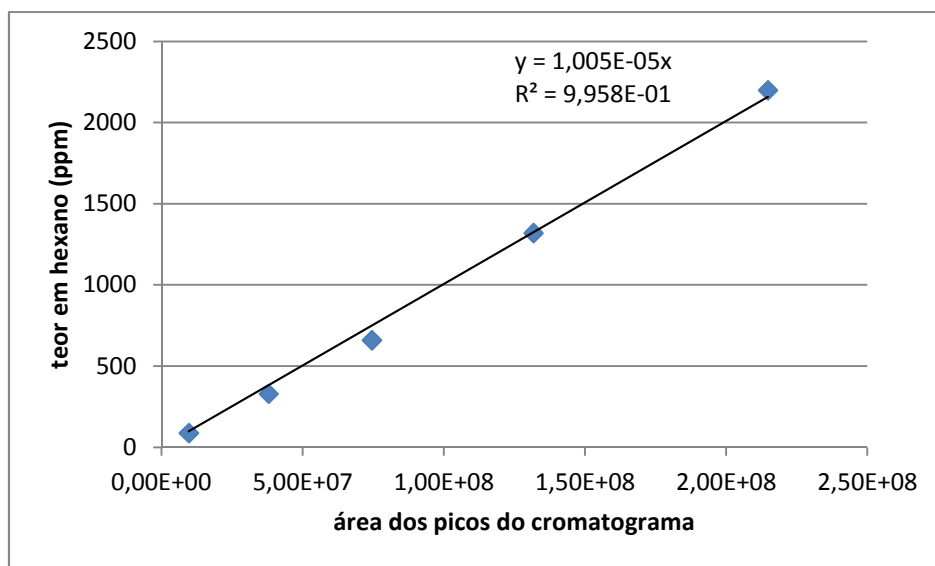
Apesar de dar uma recta com um excelente ajuste considerou-se que a gama de valores era muito restrita, além de ter poucos dados, pelo que se decidiu descartar esta recta e construir outra com mais valores e uma gama mais alargada.

Assim sendo, após várias tentativas chegou-se à recta mais satisfatória, construindo-se a seguinte tabela:

**Tabela 6.3 – resultados da 2ª recta de calibração**

$\mu\text{L}/3\text{ g}$	ppm	Área
0,4	88	9,66E+06
1,5	330	3,79E+07
3	660	7,45E+07
6	1320	1,32E+08
10	2200	2,15E+08

Estes valores dão origem à seguinte recta de calibração:



**Gráfico 6.2 – 2ª recta de calibração**

Obtém-se então a seguinte equação:

$$y = 1,004752E-05x$$

**Equação 6.2 – equação da 2ª recta de calibração**

Concluída a calibração será esta a equação utilizada para, a partir da área dos picos dada pelo cromatograma, a variável  $x$ , calcular a quantidade de hexano presente nas amostras.



### 6.3. Farinhas de girassol

Inicialmente analisaram-se diferentes amostras de farinha de girassol, FG1, FG2 e FG3, preparando-se diferentes *vials* da mesma amostra para se verificar se existiam resultados diferentes para a mesma amostra, com os tempos de incubação de 20 ou 90 minutos. O cálculo da quantidade de hexano existente foi efectuado pela **equação 6.2**.

**Tabela 6.4 – resultados das amostras de farinha**

amostra	FG1	FG2		FG3	
tempo de incubação	90 min	20 min	90 min	20 min	90 min
A (ppm)	92,35	331,97	250,8	45,27	102,19
B (ppm)	95,79	284,69	252,95	66,75	112,80
C (ppm)	97,81	244,76	240,08	78,92	95,39
D (ppm)	-	-	-	90,63	96,35
Variação (%)	5,6	26,3	5,1	50,0	5,7
Média (ppm)	95,32	287,14	247,94	-	101,68

Observam-se resultados muito variados nas amostras com tempo de incubação mais baixo, existindo uma grande diferença nos resultados de repetição para repetição.

Nota-se que com 90 min de incubação os resultados obtidos são muito mais estáveis do que com 20 min.

De modo a obter uma leitura mais abrangente ir-se-á analisar as amostras de farinha FG4 e FG5 com estes tempos de incubação, além de 60 min, de modo a perceber se é possível diminuir um pouco o tempo de incubação.

**Tabela 6.5 – resultados das amostras de farinha**

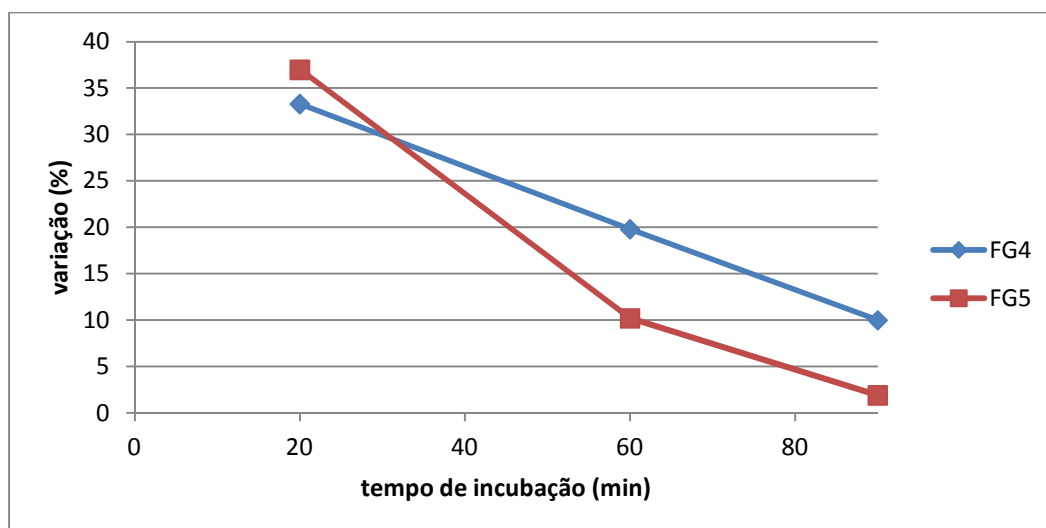
amostra	FG4			FG5		
tempo de incubação	20 min	60 min	90 min	20 min	60 min	90 min <sup>(1)</sup>
A (ppm)	47,14	98,62	65,38	94,14	74,79	74,06
B (ppm)	53,49	90,72	61,13	59,28	76,87	46,70
C (ppm)	70,69	79,02	58,86	65,30	83,30	75,46
Variação (%)	33,3	19,8	10,0	37,0	10,2	1,9
Média (ppm)	-	-	61,79	-	78,32	74,76

<sup>(1)</sup> considerados valores das 1ª e 3ª repetições, para o cálculo da média e variação pois resultado da 2ª repetição anormal, que se poderá dever a alguma anomalia na preparação da amostra ou do equipamento durante a análise

Após os resultados das amostras com diferentes tempos de comparação, assim como os anteriores, pode-se concluir que para a farinha de girassol o tempo de incubação de 20 minutos não é suficiente, como se verifica pela grande irregularidade de valores obtidos que indicam que esse tempo é insuficiente para uma eficaz libertação do hexano da farinha.

Relativamente aos tempos superiores de incubação, com 60 e 90 min, os resultados apresentam variações mais reduzidas sendo que em ambas as amostras o tempo de 90 min é o que apresenta variação mais reduzida pelo que o mais conveniente será utilizar este tempo, como de resto vem indicado na norma AOCS. [30]

Com estes resultados consegue-se estabelecer uma tendência de diminuição da variação dos resultados entre repetições com o tempo de incubação.



**Gráfico 6.3 – influência da variação entre repetições com tempo de incubação**

Tem que se ter sempre em conta que a análise das farinhas apresenta um elevado grau de incerteza tanto pela natureza da farinha, que pode apresentar vestígios de cascas, entre outros, e apresentar sempre alguma heterogeneidade, assim como a preparação da amostra para análise estar sujeito a algumas variações.

Realizando-se a média das variações entre repetições das amostras realizadas com 90 min de incubação chega-se a um valor de 5,7%, sendo assim este o valor médio de variação.

Foi também realizada uma fortificação de uma amostra de farinha, FG6, analisando-se 3 amostras inalteradas, adicionando-se a outras 3 cerca de 475 ppm de n-hexano durante a preparação, comparando-se posteriormente o valor obtido com o valor teórico, que será a soma do resultado das amostras inalteradas com a quantidade de hexano adicionada, através da equação 4.3.

**Tabela 6.6 – resultados das amostras de farinha**

amostra	FG6
A (ppm)	113,59
B (ppm)	112,91
C (ppm)	107,93
Fortificação (ppm)	528,97
Variação (%)	5,0
Média (ppm)	111,48
Recuperação (%)	90,2

Verifica-se que o valor obtido foi de 90% do valor teórico pelo que, considerando a incerteza associada a este tipo de amostras, se considera um resultado satisfatório. Além disso conseguiram-se variabilidades entre análises de amostras semelhantes de 5%, sendo um valor inclusivamente abaixo do valor médio de variação anteriormente obtido.

#### 6.4. Farinha de colza

Em seguida estudou-se o caso das farinhas de colza começando-se por realizar várias análises para amostras à saída do DT70, FC1 e FC2, sendo estas realizadas com tempos de incubação de 20 min.

**Tabela 6.7 – resultados das amostras de farinha**

amostra	FC1	FC2
A (ppm)	299,77 <sup>(1)</sup>	307,32
B (ppm)	349,93	321,95
C (ppm)	344,74	212,96 <sup>(1)</sup>
Variação (%)	14,3	30,7
Média (ppm)	347,34	314,64

<sup>(1)</sup> valores excluídos do cálculo das médias

Verifica-se que os resultados apresentam alguma variabilidade principalmente numa das repetições, pelo que terá de se estudar o aumento do tempo de incubação, tal como foi feito para as farinhas de girassol.

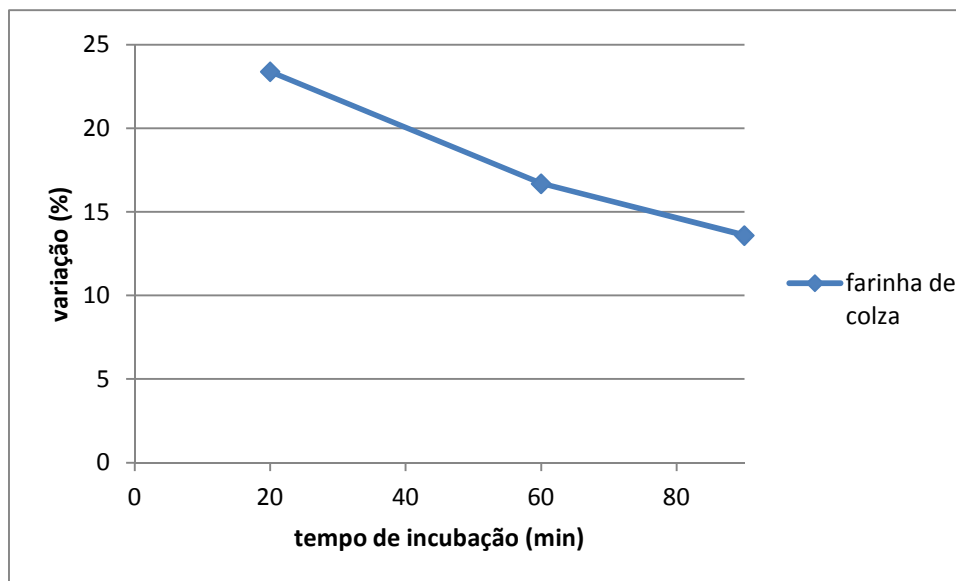
Para isso analisaram-se amostras de bagaço FC3 e FC4, com parte das amostras preparadas a terem 20, 60 e 90 min de tempo de incubação.

**Tabela 6.8 – resultados das amostras de farinha**

amostra	FC3		FC4
tempo de incubação	20 min	60 min	90 min
A (ppm)	353,40	105,96	261,84
B (ppm)	461,20	97,65	261,67
C (ppm)	456,04	88,23	226,18
Variação (%)	23,4	16,7	13,6
Média (ppm)	-	-	249,90

Observa-se que os resultados absolutos da mesma amostra com diferentes tempos de incubação apresentam grandes diferenças, o que se explica por ter existido uma grande perda de hexano ao longo dos dias pois foram analisadas em diferentes dias

Não tendo em conta os valores absolutos verifica-se que com os diferentes de incubação ocorre uma tendência de descida da variação entre repetições, embora não tão acentuada como no caso da de girassol.



**Gráfico 6.4 – influência da variação entre repetições com tempo de incubação**

Tem mais uma vez de se ter em conta que a análise das farinhas apresenta um elevado grau de incerteza, tendo-se atingido na amostra com 90 min de incubação uma variação entre repetições de 13,6%, sendo expectável que se consiga um valor mais reduzido.

## 6.5. Farinha de soja

Seguidamente estudou-se o caso das farinhas de soja começando-se por assumir o tempo de incubação de 90 min, devido aos anteriores resultados obtidos com as farinhas de girassol e colza.

Analysaram-se as amostras da produção, à saída do 70, FS1 e FS2.

**Tabela 6.9 – resultados das amostras de farinha**

amostra	FS1	FS2
A (ppm)	467,95	480,71
B (ppm)	442,46	440,6
C (ppm)	468,62	-
Variação (%)	5,6	8,3
Média (ppm)	459,68	460,66

Observando-se os resultados, verifica-se que com o tempo de incubação de 90 min, a variação entre repetições é relativamente reduzida.

Realizaram-se de seguida mais análises provenientes das cargas dos camiões, FS3, FS4, FS5 e FS6.

**Tabela 6.10 – resultados das amostras de farinha**

amostra	FS3	FS4	FS5	FS6
A (ppm)	277,15	250,21	180,05	129,64
B (ppm)	265,48	228,65	152,10	151,29
C (ppm)	292,64	216,50	196,25	166,79
Variação (%)	9,3	13,4	15,5	22,3
Média (ppm)	278,42	231,79	176,13	149,24

Verifica-se uma maior variabilidade nestas amostras, o que se explica por as amostras das cargas estarem armazenadas durante algum tempo em silos o que provoca uma maior heterogeneidade nas amostras recolhidas e consequentemente uma maior dificuldade em conseguir resultados constantes.

Observa-se também que os resultados absolutos são inferiores às amostras da produção o que se explica pelas perdas ao longo do tempo.

Conclui-se assim que no caso das farinhas de soja a análise apresenta uma elevada incerteza por variados motivos, como pela heterogeneidade da farinha e dificuldade da preparação, além de que quanto mais recente e homogénea for a amostra mais consistentes serão os resultados.

Realizando-se a média das variações entre repetições das amostras realizadas chega-se a um valor de 12,4%, sendo assim este o valor médio de variação.

Para verificar os resultados absolutos, irá enviar-se amostras para um laboratório dos três tipos de farinha.

## 6.6. Comparação final

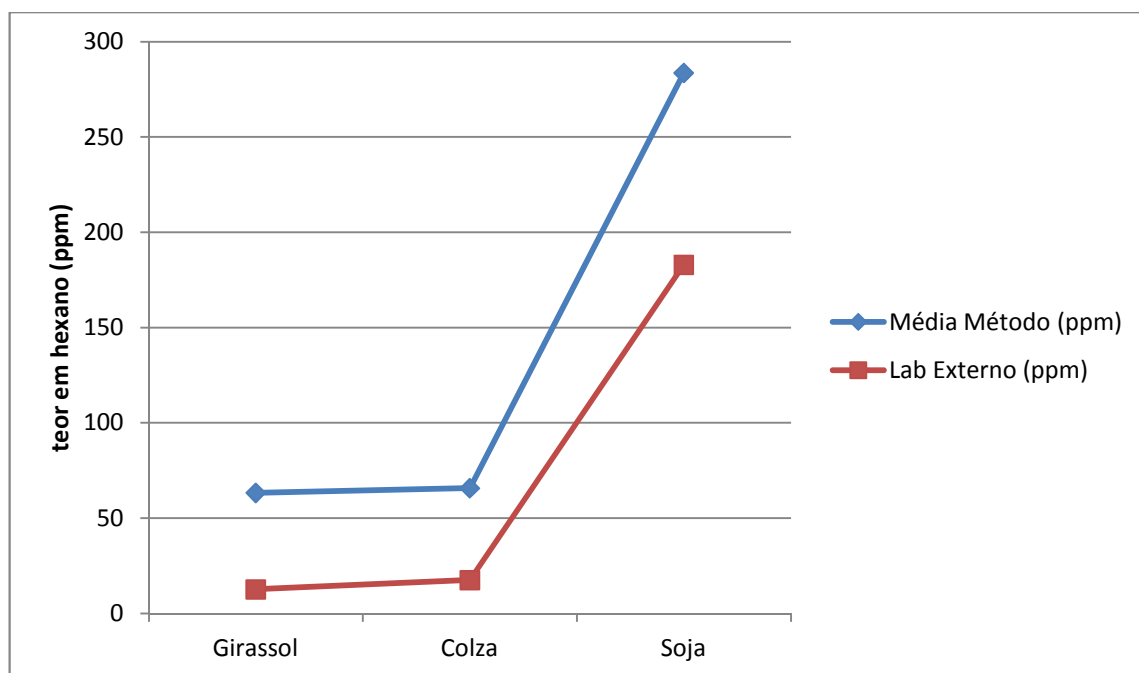
Para finalizar, prepararam-se diferentes amostras de farinha de colza, FC5, girassol, FG7 e de soja, FS7.

**Tabela 6.11 – resultados das amostras de farinha**

tipo de amostra	Girassol	Colza	Soja
A (ppm)	64,67	67,03	292,30
B (ppm)	62,03	64,53	275,06
Variação (%)	4,1	3,7	5,9
Média (ppm)	63,35	65,78	283,68
Laboratório Externo (ppm)	12,66	17,53	182,95

Observam-se nestes resultados variações entre repetições reduzidas, conseguindo-se valores abaixo do valor médio anteriormente calculados para todas as farinhas.

Verifica-se ainda que existe uma descida nos resultados do laboratório externo em relação aos obtidos pelo método, podendo-se observar uma tendência nas diferenças entre resultados.



**Gráfico 6.5 - comparação entre resultados obtidos pelo método e o laboratório externo**

Verifica-se uma tendência nas diferenças entre resultados do método e do laboratório externo, podendo-se explicar as diferenças com as perdas de hexano durante o transporte.

Assim sendo pode-se concluir que o método implementado é satisfatório, tendo em conta que terá uma margem de erro superior ao método para óleos, devido à própria natureza das amostras, com um valor de incerteza médio, tendo em conta todas as amostras realizadas com 90 min de incubação, de 8,4%.





## 7. Bibliografia

- [1] Manual de Acolhimento - Unidade Industrial SOVENA. (6 de Maio de 2008). Almada.
- [2] Barata, N. (Outubro 2005). *Estudo da Actividade Ureásica nas Farinhas de Soja - Optimização de Processos*. FCT-UNL.
- [3] *Soja: História, tendências e virtudes*. Obtido de [http://www.insumos.com.br/funcionais\\_e\\_nutraceuticos/materias/76.pdf](http://www.insumos.com.br/funcionais_e_nutraceuticos/materias/76.pdf)
- [4] American Soybean Association. (2012). *Soy Stats 2012*. Obtido de <http://www.soystats.com/2012/Default-frames.htm>
- [5] FAO. (2010). *Agribusiness Handbook - Sunflower crude and refined oils*. FAO.
- [6] Rural Sementes. (s.d.). *Girassol - Produção de óleos e sementes*. Obtido de [http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Girassol Produção de óleo I \[Modo de Compatibilidade\].pdf](http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Girassol%20Produção%20de%20óleo%20I%20[Modo%20de%20Compatibilidade].pdf)
- [7] Filho, O. C. (s.d.). *CEAPAR Cerrado Sementes*. Obtido de <http://www.ceapar.com.br/histgira.html>  
Funcionais & Nutracêuticos. (s.d.).
- [8] National Sunflower Association. (s.d.). Obtido de <http://www.sunflowernsa.com/>
- [9] Wikipedia. (s.d.). Obtido de <http://www.wikipedia.com>
- [10] Terasol Energy. (s.d.). Obtido de <http://www.terasolenergy.com/portuguese/materias-primas.htm>
- [11] (s.d.). Obtido de <http://www.food-allergens.de/password/symposium-3-2/sunflower/sunflower-composition.html>
- [12] Agricultural Marketing Resource Center. (Março de 2012). Obtido de [http://www.agmrc.org/commodities\\_\\_products/grains\\_\\_oilseeds/rapeseed/](http://www.agmrc.org/commodities__products/grains__oilseeds/rapeseed/)
- [13] Sovero, M. (1993). Obtido de <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/proceedings1993/v2-302.html>
- [14] FAO. (s.d.). *FAO Stat*. Obtido de <http://faostat.fao.org/>
- [15] Soyatech. (s.d.). Obtido de [http://www.soyatech.com/rapeseed\\_facts.htm](http://www.soyatech.com/rapeseed_facts.htm)
- [16] Welch, Holme & Clark Co., Inc. (s.d.). Obtido de <http://whc-oils.com/refined-rapeseed-oil.html>
- [17] McKeivith, B. (2005). Nutritional aspects of oilseeds. *British Nutrition Foundation* , 13-14.
- [18] FAO/WHO. (1999 ). *CODEX Standard for named vegetable oils - CODEX Stan 210-1999*.
- [19] Kemper, T. G. (2005). Vol. 2 - Oil extraction. In *Bayley's Industrial Oil and Fat Products Sixth Edition* (pp. 56-63). John Wiley & Sons, Inc.

- [20] Swanson, D. B. (s.d.). Hexane extraction in soyfood processing.
- [21] EPA. (2005). *Toxicological Review of n-Hexane*. Washington, DC.
- [22] DQA. (s.d.). *Sistema HACCP*. Obtido de <http://www.dqa.pt/002.aspx>
- [23] Sovena Oilseeds. (Janeiro de 2012). Resumo dos Processos das Fábricas I, II e III. Almada.
- [24] desmet ballestra. *Planta de Extracção Contínua por Solvente de Desmet*. Lisboa.
- [25] Setor1. (s.d.). Obtido de [http://www.setor1.com.br/oleos/extra\\_conti.htm](http://www.setor1.com.br/oleos/extra_conti.htm)
- [26] Library4science. (2008). *Chromatography Book Series*. Obtido de <http://www.chromatography-online.org/>
- [27] AOCS. (s.d.). AOCS Official Method Ca 3b-87. *Hexane Residues in Fats and Oils*.
- [28] Hautfenne, A., Pocklington, W., & Wolff, J. (1987). Determination of Total and "Free" Hexane Content in Extraction Meals. *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 59, No 10 , 1407-1418.
- [29] FEDIOL. (16 de Dezembro de 2010). *Risk assessment of the chain of soya (bean) meal and oil products*. Obtido de [http://www.fediol.eu/data/09SAF053Rev6\\_RA\\_soybean\\_feed\\_2010.pdf](http://www.fediol.eu/data/09SAF053Rev6_RA_soybean_feed_2010.pdf)
- [30] AOCS. (s.d.). AOCS Official Method Ba 14-87. *Total Hexane Content in Extracted Meals*.
- [31] Quartz Quality. (s.d.). *O Que é o HACCP?* Obtido de <http://www.quartzquality.com/Controlo-de-insectos-voadores/O-Que-e-o-HACCP>
- [32] 4HSA. (s.d.). Obtido de [http://www.4hsa.pt/a\\_seg/o\\_haccp/PPC.php](http://www.4hsa.pt/a_seg/o_haccp/PPC.php)

## 8. Anexos

### 8.1. Parâmetros do GC no método para determinação de hexano em óleos no programa Chrom-Card

- Oven

Temperatura: 50°C

Hold Time: 5 min

Acquisition time

Oven run-time: 20 min

- Left inlet – SSL

Inlet

Temperatura: 120°C

Split Flow: 45 ml/min

Split ratio: 30

- Left Carrier

Flow: 1.5 ml/min

Flow mode: Constant Flow

- Left Det – FID

Detector

Flame On

Base Temperature: 150°C

Flameout Retry

Flow

Ar: 350 ml/min

H2: 35 ml/min

- GC HS General

Analysis time: 5 min

Sample

Sample draw: 1 ml

Incubation mode: constant

Incubation:

Agitator temperature: 80°C

Incubation time: 20 min

Agitator on: 300 s

Agitator off: 300 s

- Syringe

Syringe temperature: 60°C

Filling volume: 1 ml

## 8.2. Parâmetros do GC no método para determinação de hexano em farinhas no programa Chrom-Card

- Oven

Temperature: 50°C

Hold Time: 15 min

Acquisition time

Oven run-time: 15 min

- Left inlet – SSL

Inlet

Temperature: 200°C

Split Flow: 75 ml/min

Split ratio: 50

- Left Carrier

Flow: 1.5 ml/min

Flow mode: Constant Flow

- Left Det – FID

Detector

Flame On

Base Temperature: 200°C

Flameout Retry

Flow

Ar: 350 ml/min

H2: 35 ml/min

- GC HS General

Analysis time: 5 min

Sample

Sample draw: 1 ml

Incubation mode: constant

Incubation:

Agitator temperature: 110°C

Incubation time: 90 min (para amostras) / 15 min (para calibração)

Agitator on: 300 s

Agitator off: 300 s

- Syringe

Syringe temperature: 60°C

Filling volume: 1 ml

### 8.3. Tabela de vapor saturado

**TABELA DE VAPOR SATURADO**

1	2	3	4	5	6	7
Pressão Relativa	Pressão Absoluta	Temperatura	Volume Específico	Calor Sensível	Calor Total	Calor Latente
bar	bar	°C	m³/kg	kcal/kg	kcal/kg	kcal/kg
	0,01	6,7	131,7	6,7	600,1	593,0
	0,015	12,7	89,64	12,8	602,8	590,0
	0,02	17,2	68,27	17,2	604,8	587,4
	0,025	20,8	55,28	20,8	606,4	585,6
	0,03	23,8	46,53	23,8	607,7	583,9
	0,04	28,6	35,46	28,6	609,8	581,1
	0,05	32,5	28,73	32,5	611,5	578,9
	0,06	35,8	24,19	35,8	612,9	577,1
	0,08	41,2	18,45	41,1	615,12	574,1
	0,10	45,4	14,95	45,4	617,0	571,6
	0,12	49,1	12,60	49,0	618,5	569,5
	0,15	53,6	10,21	53,5	620,5	567,0
	0,20	59,7	7,795	59,6	623,1	563,5
	0,25	64,6	6,322	64,5	625,1	560,6
	0,30	68,7	5,328	68,6	626,8	558,2
	0,35	72,2	4,614	72,2	628,2	556,0
	0,40	75,4	4,069	75,4	629,5	554,1
	0,50	80,9	3,301	80,8	631,6	550,8
	0,60	85,5	2,783	85,4	633,4	548,0
	0,70	89,5	2,409	89,4	634,9	545,5
	0,80	92,9	2,125	92,9	636,2	543,2
	0,90	96,2	1,904	96,2	637,4	541,2
0	1,0	99,1	1,725	99,1	638,5	539,4
0,1	1,1	101,8	1,578	101,8	639,4	537,6
0,2	1,2	104,2	1,455	104,3	640,3	536,0
0,3	1,3	106,6	1,350	106,7	641,2	534,5
0,4	1,4	108,7	1,259	108,9	642,0	533,1
0,5	1,5	110,8	1,180	110,9	642,8	531,9
0,6	1,6	112,7	1,111	112,9	643,5	530,6
0,8	1,8	116,3	0,995	116,5	644,7	528,2
1,0	2,0	119,6	0,902	119,9	645,8	525,9
1,2	2,2	122,6	0,826	123,0	646,9	524,0
1,4	2,4	125,5	0,7616	125,8	648,0	522,1
1,6	2,6	128,1	0,7066	128,5	649,1	520,4
1,8	2,8	130,5	0,6592	131,0	650,2	518,7
2,0	3,0	132,9	0,6166	133,4	650,3	516,9
2,2	3,2	135,1	0,5817	135,7	651,0	515,8
2,4	3,4	137,2	0,5495	137,8	651,7	514,3
2,6	3,6	139,2	0,5208	139,9	652,4	512,8
2,8	3,8	141,1	0,4951	141,8	653,1	511,3
3,0	4,0	142,9	0,4706	143,6	653,4	509,8
3,5	4,5	147,2	0,4224	148,1	654,6	506,7
4,0	5,0	151,1	0,3816	152,1	655,8	503,7
4,5	5,5	154,7	0,3497	155,9	656,8	501,2
5,0	6,0	158,1	0,3213	159,3	657,8	498,5
5,5	6,5	161,2	0,2987	162,7	658,6	496,1
6,0	7,0	164,2	0,2778	165,6	659,4	493,8
6,5	7,5	167,0	0,2609	168,7	660,1	491,6
7,0	8,0	169,6	0,2448	171,3	660,8	489,5
7,5	8,5	172,1	0,2317	174,0	661,4	487,5
8,0	9,0	174,5	0,2189	176,4	662,0	485,6
8,5	9,5	176,8	0,2085	179,0	662,5	483,7
9	10	179,0	0,1981	181,2	663,-0	481,8
10	11	183,2	0,1808	185,6	663,9	478,3
11	12	187,1	0,1664	189,7	664,7	475,0
12	13	190,7	0,1541	193,5	665,4	471,9
13	14	194,1	0,1435	197,1	666,0	468,9
14	15	197,4	0,1343	200,6	666,6	466,0

Fonte: <http://www.industrialconsult.com.br>